

1904.

N. 11.

10 17.04

ANNALEN DER PHYSIK.

HERAUSGEGEBEN VON F. COHEN

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POCHERDORFF, G. und E. WIEDENMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 15. HEFT 1.

DES GANZEN FÜR DEN BAND 1. HEFT.

KURATORIUM:

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN 'PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND MITBEWAHRUNG VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

MIT EINER TAFEL.



LEIPZIG, 1904.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

ROSBPLATZ 17.

*Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den
Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in
16 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 45 M.
(Ausgegeben am 27. September 1904.)*

Inhalt.

	Seite
1. G. Quincke. IX. Doppelbrechung der Gallerte beim Aufquellen und Schrumpfen	1
2. G. Quincke. Über Ausbreitung und Extensionskraft	55
3. A. Bestelmeyer und S. Valentiner. Über die Dichte des Stickstoffs und deren Abhängigkeit vom Druck bei der Temperatur der flüssigen Luft	61
4. Siegfried Valentiner. Über die Abhängigkeit des Verhältnisses c_p/c_v der spezifischen Wärmen des Stickstoffs vom Druck bei der Temperatur der flüssigen Luft	74
5. Alfred Arthur Robb. Beiträge zur Theorie des Zeeman-effektes	107
6. K. R. Koch. Über Beobachtungen, welche eine zeitliche Änderung der Größe der Schwerkraft wahrscheinlich machen	146
7. Willy Hechler. Fluidität und Leitfähigkeit einiger konzentrierter wässriger Salzlösungen unter 0°	157
8. A. Winkelmann und R. Straubel. Über die Einwirkung von Röntgenstrahlen auf Flussspat. (Hierzu Taf. I.)	174
9. Adolf Heydweiller. Zur Bestimmung der Selbstinduktion von Drahtspulen	179
10. F. Himstedt und G. Meyer. Über die Bildung von Helium aus der Radiumemanation	184
11. V. Rothmund und A. Lessing. Versuche mit dem elektrolytischen Wellendetektor	198
12. Emil G. Bausenwein. Änderung des Peltiereffektes mit der Temperatur	218

Manuskripte sind an den Herausgeber, Professor Dr. P. Drude, zu senden. Seine Adresse ist Glessen, Nährungsberg 8.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortgeschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Bette

1

55

61

74

107

146

157

174

179

184

198

218

nde,

d in

t zu

den

anu-

den

man

ptes

itten

iene,

arbeit

dies

essen

ffou-

k.

and-

fris

ttet.

ANNALEN
DER
PHYSIK.

Herausgegeben von
H. A. L. WEA, L. R. HART, L. C. F. WILHELM, & C. S. HILDEBRAND.

VERLAG VON J. B. METZGER

BAND 15.

ANNALEN DER PHYSIK.

VON SCHLEIERMACHER, DE PLANCY, DE QUINCEY,
DE WILHELM, & C. S. HILDEBRAND.

VIERTE FOLGE.

VERLAG VON J. B. METZGER

BAND 15.

VERLAG VON J. B. METZGER

DE PLANCY

VERLAG VON J. B. METZGER

PAUL DEUDE.

VERLAG VON J. B. METZGER



LEIPZIG 1850.

VERLAG VON J. B. METZGER

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY

ASTOR LENOX TILDEN FOUNDATION

1895

ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.

VIERTE FOLGE.

BAND 15.

DER GANZEN REIHE 320. BAND.

KURATORIUM:

27734

F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

UND INSBESONDERE VON

M. PLANCK

HERAUSGEGEBEN VON

PAUL DRUDE.

MIT EINEM PORTRÄT UND VIER FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1904.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

ANNALEN
DER
PHYSIK.

HERAUSGEGEBEN VON J. C. POINCARÉ, A. L. LANGE, U. G. SEELIGER.

LEIPZIG, 1905.

Band 18.

VERLAG VON
J. NEUBAUER, N. F. 18, 1905.
W. C. ROBERTS, N. F. 18, 1905.

VERLAG VON

VERLAG VON

VERLAG VON

VERLAG VON

VERLAG VON

VERLAG VON

VERLAG VON



LEIPZIG, 1905.

VERLAG VON J. NEUBAUER, N. F. 18, 1905.

24 AP'05

Inhalt.

Vierte Folge. Band 15.

Elfter Heft.

Seite

1. G. Quincke. IX. Doppelbrechung der Gallerte beim Aufquellen und Schrumpfen 1
2. G. Quincke. Über Ausbreitung und Extensionskraft 55
3. A. Bestelmeyer und S. Valentiner. Über die Dichte des Stickstoffs und deren Abhängigkeit vom Druck bei der Temperatur der flüssigen Luft 61
4. Siegfried Valentiner. Über die Abhängigkeit des Verhältnisses c_p/c_v der spezifischen Wärmen des Stickstoffs vom Druck bei der Temperatur der flüssigen Luft 74
5. Alfred Arthur Robb. Beiträge zur Theorie des Zeemaneffektes 107
6. K. R. Koch. Über Beobachtungen, welche eine zeitliche Änderung der Größe der Schwerkraft wahrscheinlich machen 146
7. Willy Hechler. Fluidität und Leitfähigkeit einiger konzentrierter wässriger Salzlösungen unter 0° 157
8. A. Winkelmann und R. Straubel. Über die Einwirkung von Röntgenstrahlen auf Flußpat. (Hierzu Taf. I.) 174
9. Adolf Heydweiller. Zur Bestimmung der Selbstinduktion von Drahtspulen 179
10. F. Himstedt und G. Meyer. Über die Bildung von Helium aus der Radiumemanation. 184
11. V. Rothmund und A. Lessing. Versuche mit dem elektrolytischen Wellendetektor 193
12. Emil G. Bausenwein. Änderung des Peltiereffektes mit der Temperatur 213

Ausgegeben am 27. September 1904.

Zwölftes Heft.

1. P. Lenard u. V. Klatt. Über die Erdalkaliphosphore. (Hierzu Tafel II u. III) 225
2. G. E. Leithäuser. Über den Geschwindigkeitsverlust, welchen die Kathodenstrahlen beim Durchgang durch dünne Metall-

24 Ap'05

	Seite	
schichten erleiden, und über die Ausmessung magnetischer Spektren	283	8.
3. Otto Berg. Zur Messung der Absorption elektrischer Wellen (Hierzu Taf. IV, Figg. 1—3)	307	9.
4. L. Zehnder. Ein Volumometer für große Temperaturintervalle	328	10.
5. Fritz Hasenöhrli. Zur Theorie der Strahlung in bewegten Körpern	344	11.
6. L. Pfaundler. Über die dunkeln Streifen, welche sich auf den nach Lippmanns Verfahren hergestellten Photographien sich überdeckender Spektren zeigen (Zenkersche Streifen)	371	
7. W. Feussner. Zur Berechnung der Stromstärke in netzförmigen Leitern	385	
8. Adolf Schmidt. Werte der erdmagnetischen Elemente zu Potsdam für die Jahre 1902 und 1903	395	1.
9. Leo Grunmach. Experimentelle Bestimmung der Oberflächenspannung und des Molekulargewichtes von verflüssigtem Stickstoffoxydul	401	2.
10. B. Walter. Über die Erzeugung sehr hoher Spannungen durch Wechselstrom	407	3.
11. W. Wien. Poyntingscher Satz und Strahlung	412	4.
12. Adolf Heydweiller. Über die Villarische Wirkung beim Nickel. Entgegnung an die Herren Honda und Shimizu	415	5.
13. R. Gans. Zur zweiten Heydweillerschen Kritik meiner Formeln betreffend „Magnetostriktion ferromagnetischer Körper“	418	6.
14. A. Bestelmeyer. Bemerkung zu der Abhandlung des Herrn Markowski über die innere Reibung von Sauerstoff, Wasserstoff, chemischen und atmosphärischem Stickstoff und ihre Änderung mit der Temperatur	428	7.

Ausgegeben am 25. Oktober 1904.

Dreizehntes Heft.

F. Braun. Hermann Georg Quincke. (Mit Porträt).		
1. P. Lenard u. V. Klatt. Über die Erdalkaliphosphore	425	
2. P. Lenard. Über sekundäre Kathodenstrahlung in gasförmigen und festen Körpern	485	
3. E. Gehrcke. Über den Einfluß von Glaswänden auf die geschichtete Entladung in Wasserstoff	509	1.
4. Emil Kohl. Über die elektromagnetische Energie der Elektronenbewegung	531	2.
5. G. Bakker. Untersuchungen über kritische Dichte und die Theorie von Andrews-van der Waals	543	3.
6. Erich Brunner. Zur Kenntnis der Elektrizitätszerstreuung in erhitzter Luft	554	4.
7. F. Kirchner und R. Zsigmondy. Über die Ursachen der Farbenänderungen von Gold-Gelatinepräparaten	573	5.

	Seite
8. Arthur W. Gray. Über einen automatischen Kommutator und Galvanometerschlüssel zum Messen periodisch wiederkehrender Erscheinungen	596
9. Arthur W. Gray. Ein automatischer Potentialregulator	602
10. Arthur W. Gray. Über die Ozonisierung des Sauerstoffs in dem Siemensschen Ozongenerator	606
11. K. A. Hofmann, L. Gonder und V. Wölfl. Über die induzierte Radioaktivität	615

Ausgegeben am 15. November 1904.

Vierzehntes Heft.

1. P. Lenard u. V. Klatt. Über die Erdalkaliphosphore	633
2. A. Sommerfeld. Über das Wechselfeld und den Wechselstromwiderstand von Spulen und Rollen	673
3. P. Drude. Die Dämpfung von Kondensatorkreisen mit Funkenstrecke	709
4. Eugen Nesper. Strahlung von Spulen	768
5. H. Sieveking u. A. Behm. Akustische Untersuchungen	793
6. F. Henning. Beobachtungen mit astatischen Torsionsmagnetometern	815
7. S. Valentiner. Über den maximalen Wirkungsgrad umkehrbarer Kreisprozesse	829
8. W. Nernst u. F. von Lerch. Über die Verwendung des elektrolitischen Detektors in der Brückenkombination	836
9. Heinrich Wommelsdorf. Einfluß der Polarisatorstellung auf die Stromleistung der Influenzmaschinen mit Doppeldrehung	842
10. K. Honda u. S. Shimizu. Über den Villarischen kritischen Punkt beim Nickel	855
11. C. Dieterici. Über den Dampfdruck des Wassers bei hohen Temperaturen	860

Ausgegeben am 6. Dezember 1904.

Fünfzehntes Heft.

1. John Koch. Einige Untersuchungen über den elektrischen Funken, besonders über die physikalischen Bedingungen für sein Erlöschen	865
2. Ernst Wagner. Metallmanometer als Hochdruckpräzisionsmesser, geprüft mit dem Amagatschen Manometer	906
3. John James. Die Abraham-Lemoinesche Methode zur Messung sehr kleiner Zeitintervalle und ihre Anwendung zur Bestimmung der Richtung und Geschwindigkeit der Entladung in Entladungsröhren	954

	Seite
4. Richard Heilbrun. Über den sogenannten Halleffekt in Elektrolyten	988
5. Eduard Riecke. Über Evakuation Geisslerscher Röhren durch den elektrischen Strom	1003
6. E. Take. Über etwaige Korrekturen an der von Richarz und Krigar-Menzel ausgeführten Gravitationsbestimmung	1010
7. Heinrich Wommelsdorf. Über den Scheibenabstand der Influenzmaschinen (schädliche Ladungen, Ozongebülse)	1019
8. Friedrich Wolfgang Adler. Über einen Kontrollapparat für Thermoelemente	1026
9. Friedrich Wolfgang Adler. Über einen Disjunktör für hohe Potentiale	1033
10. G. van der Mensbrugghe. Über Ausbreitung und Extensionskraft	1043
11. S. Scharbe. Über die Bestimmung der Kurve fest-heterogen binärer Gemische durch kalorimetrische Messungen	1046
12. F. Giesel. Bemerkung zu der Arbeit von K. A. Hofmann, L. Gonder und V. Wölfl: „Über induzierte Radioaktivität“	1048
13. Josef Pollak. Notiz einen Quecksilberdestillierapparat betreffend	1049
Namenregister zum Jahrgang 1904	1051
Namenregister zur Festschrift für Ludwig Boltzmann	1059

Ausgegeben am 23. Dezember 1904.

Nachweis zu den Figurentafeln.

Tafel I. Winkelmann und Straubel, Figg. 1—4.

" II u. III. Lenard und Klatt.

" IV. Berg, Figg. 1—3.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 15.

1. IX. Doppelbrechung

der Gallerte beim Aufquellen und Schrumpfen;

von G. Quincke.

(Fortsetzung von p. 885 Bd. 14.)

§ 159. Doppelbrechung von Kieselsäure beim Einschrumpfen.

Wässrige Lösungen von kolloidaler Kieselsäure oder Eisenoxydhydrat können auf Quecksilber zu runden Lamellen mit Randfalten eintrocknen und mit einer Gipsplatte die Polarisationsfarben eines negativen Sphärokristalles zeigen, mit optischer Achse normal zum Umfang (§ 42). Oft sind diese auf Quecksilber eingetrockneten Lamellen von Kieselsäure oder Eisenoxydhydrat auch einfach brechend.

Eine Kieselsäurelösung aus Natronwasserglas war einen Monat lang dialysiert worden, in einem Glaskolben bis zum spezifischen Gewicht 1,022 eingedickt und in dem verkorkten Kolben $2\frac{1}{2}$ Jahr lang aufgehoben worden. Die Lösung war sehr klebrig, nahe dem Gerinnen und bildete Klöße, die bei Berührung ineinander flossen. Es war also eigentlich schon eine flüssige Gallerte. Einzelne Tropfen dieser Lösung wurden in ein Gemisch von Chloroform mit Äther oder Olivenöl, oder von Schwefelkohlenstoff mit Äther in einer flachen Glasschale getropft, welche Gemische nahezu gleiches spezifisches Gewicht wie die Kieselsäurelösung hatten.

Die kugelförmigen Tropfen waren nach 12 Tagen zu einer einfach brechenden Gallerte erstarrt. Mit einer Nadel wurden die Gallertkugeln aus der Mutterflüssigkeit herausgenommen und in eine andere flache Glasschale mit Benzol, Glyzerin oder Alkohol gebracht, in der sie etwas einschrumpften, ohne Doppelbrechung zu zeigen. Auf Glas oder Quecksilber trockneten sie langsam zu einer einfach brechenden Lamelle ein.

Wurden sie aber in einem warmen Luftstrom über einer Glasflamme bei etwa 80° schnell getrocknet, wobei ihr Volumen

sehr beträchtlich (etwa auf $\frac{1}{8}$) abnahm, so entstand eine linsenförmige Lamelle von 4–5 mm, welche mit polarisiertem Licht das dunkle Kreuz und mit einer Gipsplatte die Polarisationsfarben eines negativen Sphärokristalles gab, und in der Mitte gewöhnlich eine kleine Vertiefung hatte. In einzelnen Fällen zeigte der Rand negative, die Mitte der Lamelle positive Doppelbrechung.

Mit dem Babinetschen Kompensator zeigte der Interferenzstreifen normal zum Linsenrande eine Verschiebung von $-0,1$ bis $-0,15 \lambda$ in der Nähe des Randes und in der Mitte keine Verschiebung oder einen Hügel von $+0,05 \lambda$ Höhe.

In Glasröhrchen von 10×1 mm gab dieselbe Kieselsäurelösung langsam eingetrocknet keine Doppelbrechung; bei 80° schnell eingetrocknet an einem Ende einen Kieselsäurebrocken mit negativer Doppelbrechung und optischer Achse parallel der Röhrenachse.

Ebenso zeigte diese Kieselsäurelösung, unter einem Deckglas in 1 mm dicker Schicht langsam eingetrocknet, keine Doppelbrechung. Bei 80° schnell eingetrocknet negative Doppelbrechung mit optischer Achse normal zu den Seiten des Deckglases.

Die maximale Verschiebung des dunklen Kompensatorstreifens durch den Kieselsäurebrocken im Glasröhrchen oder unter dem Deckglas betrug $-0,1 \lambda$.

Diese Kieselsäure quoll in Wasser nicht mehr auf.

Diese Versuche sind in Übereinstimmung mit den Versuchen § 72, wo die in einem Platindeckel bei 100° getrocknete oder geglühte Kieselsäure einfach oder doppeltbrechende Lamellen gab.

§ 160. *Doppelbrechung von Eiweiß beim Aufquellen.* Hühner-eiweiß und Blutserum zerfallen beim Eintrocknen in einem Uhrglas in Brocken mit nahezu normalen Seitenflächen. Die Brocken können einfach brechend sein oder positive oder negative Doppelbrechung mit optischer Achse normal zur Bruchfläche zeigen und diese Eigenschaften jahrelang behalten.

Festes Eiweiß wird durch Druck negativ doppeltbrechend mit optischer Achse parallel der Druckrichtung.

In Wasser quellen die Eiweißbrocken auf, der Rand zeigt mit der Polarisationsfarbe einer gleichzeitig eingeschalteten

Gipsplatte kurze Zeit positive Doppelbrechung mit optischer Achse normal zum Rande, die bald abnimmt und ganz verschwindet.

Hiermit in Übereinstimmung sieht man mit Babinet'schem Kompensator und Interferenzstreifen normal zum Rande des aufquellenden Eiweißbrockens (von $10 \times 3,4 \times 2,5$ mm) an diesem Rande eine Verschiebung des Interferenzstreifens um $+0,3 \lambda$, die aber bald in einen Hügel übergeht, der allmählich flacher und breiter wird und langsam nach dem Innern des Brockens fortrückt.

In dickeren Stücken Hühnereiweiß habe ich beim Aufquellen in Wasser an dem Kompensatorstreifen drei Hügel entstehen sehen. Der größte Hügel von $0,25 \lambda$ Höhe lag dem Rande zunächst, der niedrigste am meisten vom Rande entfernt.

Zuweilen entsteht in dem aufquellenden Eiweiß plötzlich ein Sprung. Beide Ränder des Sprunges zeigen dann für einige Zeit positive Doppelbrechung mit optischer Achse normal zur Sprungrichtung.

Eine Verschiebung des Kompensatorstreifens nach der negativen Seite habe ich bei aufquellendem Eiweiß bisher nicht beobachtet.

Aber gelegentlich tritt für einige Zeit beim Aufquellen eines dicken Eiweißbrockens am Rande positive, in einiger Entfernung vom Rande negative Doppelbrechung auf. Die Größe der letzteren ließ sich aber mit der Verschiebung des Kompensatorstreifens nicht mehr messen.

Diese Versuche zeigen, daß Zugkräfte parallel der Normale der Oberfläche des aufquellenden Eiweißbrockens auftreten, deren Größe periodisch mit der Entfernung von der Oberfläche wechselt. Zwischen zwei Maximis der Zugkraft liegt ein Minimum, das positiv, Null oder negativ sein kann. Letzteres würde einer Kompression der Eiweißgallerte an der betreffenden Stelle entsprechen.

Die Schaumzellen der Gallertbrocken von Hühnereiweiß und Blutserum, die 5 Jahre eingetrocknet gelegen hatten, quollen in Wasser am Rande weit stärker auf als in der Mitte. Bei Hühnereiweiß entstanden am Rande große kugelförmige Blasen, deren Volumen oft 10- und 40 mal größer war, als das Volumen des trockenen Brockens.

Beim Eintrocknen auf Quecksilber geben Hühnereiweiß und Blutserum runde Lamellen mit Randfalten und negativer Doppelbrechung mit optischer Achse normal zum Lamellenrande, wie Leim (§ 89, Ann. d. Phys. 10. p. 498).

Blutfibrin gerinnt in faserigen Massen, welche, wie Lud. Herrmann¹⁾ gezeigt hat, positiv einachsigt doppeltbrechend sind mit optischer Achse parallel der Faserrichtung, oder also negativ doppeltbrechend mit optischer Achse normal zur Faserrichtung. Ich sehe auch hier den Grund der Doppelbrechung, wie bei den auf Quecksilber eingetrockneten Lamellen mit Randfalten, in den normal zur Oberfläche der Fibrinfasern ausgeschiedenen Schaumwänden und deren Oberflächenspannung.

§ 161. *Seifengallerte. Myelin.* Bei Einwirkung von wässrigen alkalischen Lösungen auf Ölsäure oder ölsäurehaltige Öle entstehen eigentümliche Gebilde mit glatter Oberfläche und einfach oder doppeltbrechendem Inhalt, die Virchow zuerst beschrieben und Myelin genannt hat. Ich²⁾ habe schon 1894 den Anteil festgestellt, den die Oberflächenspannung an der Grenze von Öl und alkalischer Flüssigkeit oder Seifenwasser auf die Bildung dieser Myelinformen hat.

Ich habe damals mit E. von Brücke die doppeltbrechenden Massen im Innern der mit einer Ölhaut bekleideten Schläuche für feste, radial nebeneinander gelagerte Seifenkristalle gehalten, die normal zur Oberfläche der Ölhaut abgeschieden waren, weil ich damals noch nicht gefunden hatte, daß auch die äußere Oberfläche von Schaummassen mit vielen aneinander hängenden Schaumkammern bestrebt sein kann, Kugelgestalt anzunehmen unter dem Einfluß der in ihr wirkenden Kräfte der Oberflächenspannung. Daß dies geschieht, zeigen meine oben (§ 98, Ann. d. Phys. 11. p. 65; § 106, Ann. d. Phys. 11. p. 93) beschriebenen Versuche mit Leimtannat.

Ich habe seitdem gelernt, die oft schnell wechselnden optischen Eigenschaften der Schaummassen und Gallerte mit verbesserten Apparaten zu untersuchen und dieselben Erscheinungen bei Myelinformen gefunden, wie bei eingeschrumpfter oder aufgequollener Leimgallerte. Auf Grund der nun ge-

1) L. Herrmann, Physiologie 1. p. 253. 1879.

2) G. Quincke, Wied. Ann. 35. p. 593. 1894.

fundenen Tatsachen muß ich die doppeltbrechende Substanz im Innern der Myelingeilde für Gallerte oder Schaummassen mit gedehnten oder komprimierten Schaumwänden halten (vgl. § 60, Nr. 18; Ann. d. Phys. 9. p. 43).

Neutrale ölsäure Alkalien oder Seifen sind in Ölsäure löslich.

Bringt man unter ein Deckglas mit untergelegten Deckglasstreifen auf einen Objektträger ein Tröpfchen Ölsäure, so daß es Deckglas und Objektträger berührt, und setzt kaustisches Ammoniak zu, so treten aus der Oberfläche des Ölsäuretröpfchens glatte Ölzyylinder hervor, die mit einer Haut von konzentrierter Seifenlösung bedeckt sind. Aus dieser Haut entstehen hohle Zylinder, deren Durchmesser staffelförmig abnimmt (Fig. 205, *a*) oder hohle dünne Fäden mit Anschwellungen und runden Köpfen (Fig. 205, *b*, *c*, *d*). Auf der äußeren Oberfläche der Seifenlösung entsteht durch Hydrolyse wieder Ölsäure, die ölsäures Ammoniak gelöst enthält, und später eine dünne Außenhaut von festem, saurem ölsäuren Ammoniak.

Der außen von einer dünnen, oft unsichtbaren Ölsäurehaut bedeckte hohle Zylinder von Seifenlösung wird durch die Strömung der umgebenden wässrigen Flüssigkeit von dem dicken Ölzyylinder fortgezogen. Von der Außenseite des Ölzyinders strömt nun Seifenlösung nach, es entsteht ein dünner, mit einer Ölsäurehaut bedeckter und mit Seifenlösung gefüllter Faden (Fig. 205, *a*). Indem Wasser von außen durch die Ölsäurehaut zu der Seifenlösung im Innern diffundiert, vergrößert der Schlauch sein Volumen. Das von außen eindringende Wasser spaltet durch Hydrolyse die konzentrierte Seifenlösung im Innern in Ölsäure, welche Schaumwände bildet, und in alkalische Flüssigkeit, welche die Schaumkammern füllt. Die Schaummassen können den ganzen Hohlraum des Zylinders erfüllen oder einen Hohlzylinder

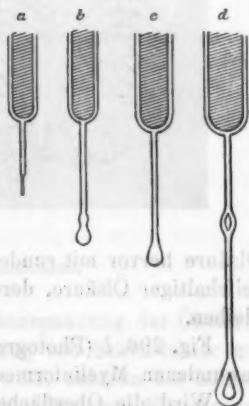


Fig. 205.

bilden. Der lange Faden bildet unter dem Einfluß der Oberflächenspannung der äußeren Ölsäurehaut Anschwellungen (Fig. 205, *b, c, d*) und verkürzt sich, während die Flüssigkeitsströmung ihn zu verlängern sucht. Am Kopfende des langen hohlen Fadens entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf die Ölsäure neue Seife, die sich als Seifenlösung an der Oberfläche des Kopfendes ausbreitet und mit den Ausbreitungswirbeln Kopfende und daran hängenden dünnen Faden weiter in die wässrige Ammoniaklösung hineinzieht.

Die Schaumwände der Schaumkammern im Innern der aufgequollenen Fäden oder Ölsäureschläuche stehen nahezu normal zur äußeren Ölsäurehaut.

Neben den massiven Ölsäurefäden quellen aus dem Muttertröpfchen von Ölsäure dickwandige Röhren von seifehaltiger

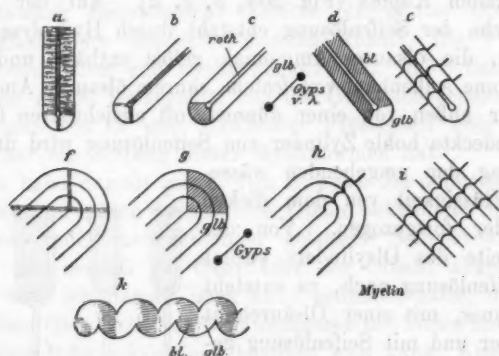


Fig. 206.

Ölsäure hervor mit rundem Kopf (Fig. 206) oder massive Fäden seifehaltiger Ölsäure, deren Enden am Muttertröpfchen hängen bleiben.

Fig. 206, *l* (Photographie) gibt ein Bild der glatten und gewundenen Myelinformen am Rande eines Muttertröpfens.

Wird die Oberflächenspannung der Ölsäurefäden an einzelnen Stellen durch frisch gebildete wässrige Seifenlösung verkleinert, so werden diese Stellen konvex und der Ölsäurefaden bildet Schraubenwindungen oder Wellenlinien. Dabei nehmen die dickwandigen Hohlzylinder oder massiven Fäden

von seifehaltiger Ölsäure von außen Wasser auf und bilden kleine, mit Seifenlösung gefüllte Hohlräume, kugelförmige Blasen oder aneinander hängende Schaumkammern. Es entsteht also auch hier wieder ein von Ölsäure bedeckter Zylinder von Schaummassen oder Seifengallerte, dessen öligen Schaumwände normal zur Zylinderoberfläche stehen.

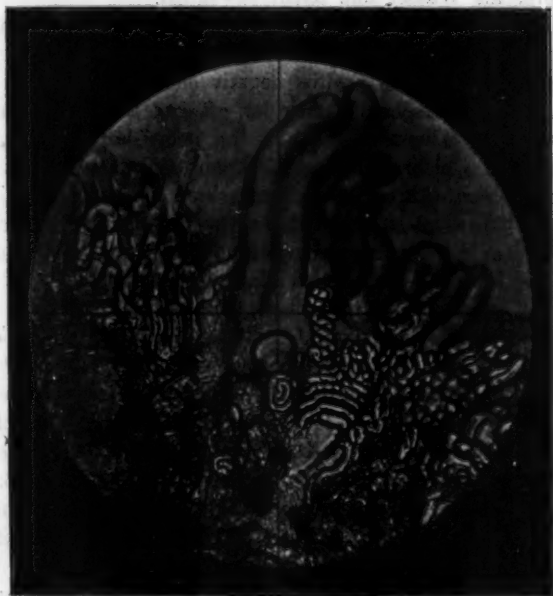


Fig. 206, I

Myelin aus ölsaurem Ammoniak.

Unter dem Einfluß der Oberflächenspannung der Ölsäurehaut, die durch einen dünnen Überzug von Seifenwasser gelegentlich vorübergehend verkleinert wird, nehmen die hohlen mit Seifengallerte gefüllten Ölsäureschläuche neue Formen an. Verschiedene Fäden oder verschiedene Teile eines wellenförmig oder schraubenförmig gebogenen Fadens legen sich dicht nebeneinander, Teile der Ölsäurehaut oder des Inhaltes fließen ineinander, bilden kugelige Anschwellungen. Die Seifen-

gallerte im Innern quillt oder schrumpft durch Aufnahme oder Abgabe von Wasser, welches durch die dünne Ölsäurehaut schnell diffundiert.

Diese mit dicker oder dünner, oft unsichtbarer, Ölhaut bedeckte Seifengallerte gibt die formenreichen Gebilde, welche Virchow Myelin genannt hat. Diese Myelinmassen sind wenig schwerer als Wasser und leicht beweglich.

Kugeln und Zylinder der Myelinformen zeigen Doppelbrechung mit optischer Achse normal zur Oberfläche. Die Doppelbrechung kann positiv, negativ oder Null sein.

Ohne Nicolsche Prismen ist oft gar keine Struktur an denselben zu erkennen, die aber im polarisierten Licht, besonders mit gleichzeitig eingeschalteter Gipsplatte, sofort hervortritt. Nach kurzer Einwirkung von konzentriertem Ammoniak überwiegt stark positive, nach längerer Einwirkung oder neuem Wasserzusatz schwächere negative Doppelbrechung oder die Formen erscheinen einfach brechend.

Mit gekreuzten Nicolschen Prismen sieht man in dem runden Kopfe einer Myelinform das schwarze Kreuz eines Sphärokristalles, den zylindrischen Teil im Azimut 45° hell mit einem dunklen zentralen Streifen von einfach brechender Substanz (Fig. 206, *a*, *b*). Mit einer Gipsplatte von λ erscheint der Zylinder blau oder gelb, je nachdem die Mittellinie des Gipses parallel oder normal zur Zylinderachse steht (Fig. 206, *c*, *d*). Zuweilen enden die Zylinder in kolbenartige Anschwellungen mit vielen aneinander gebackenen kugelförmigen positiven Sphärokristallen im Innern.

Häufig legen sich mehrere mit Seifengallerte gefüllte Ölsäureschläuche ringförmig nebeneinander (Fig. 206, *f*, *g*), oder bilden umeinander gewundene Schrauben oder Wellenlinien.¹⁾ Die einzelnen Windungen zeigen dann mit gekreuzten Nicolschen Prismen und einer gleichzeitig eingeschalteten Gipsplatte von λ dieselben Polarisationsfarben, wie ein Quadrant eines positiven Sphärokristalles, dessen Peripherie parallel der gebogenen Zylinderfläche steht. Saugt sich zufällig ein Ölsäureschlauch normal an das Deckglas an, so sieht man genau die Erscheinungen eines positiven Sphärokristalles II. Klasse (§ 42 d,

1) G. Quincke, Wied. Ann. 53. Taf. VIII. Fig. 7. 1894.

Fig. 62). Bei den gewundenen Schläuchen lagern sich die Polarisationsfarben der sich kreuzenden Windungen übereinander und geben dann sehr komplizierte Farbenscheinungen.

Mit einem Babinet'schen Kompensator und Interferenzstreifen normal zur Zylinderachse zeigten die Interferenzstreifen bei Zylindern von 0,08—0,04 mm Durchmesser an beiden Zylinderseiten konvexe Wellenberge oder Hügel, einem maximalen Gangunterschied δ der ordinären und extraordinären Lichtwellen von 0,2—0,02 λ entsprechend (Fig. 206, e). Am Rande und in der Mitte des Zylinders ist der Gangunterschied Null. In seltenen Fällen habe ich in der Mitte des Zylinders sehr schwache negative Doppelbrechung beobachtet.

Bei einem positiven Sphärokristall von 0,22 mm Durchmesser zeigte der Kompensatorstreifen vier Hügel, zwei große von 0,8 λ Höhe in der äußeren Kugelschale, und zwei kleinere von 0,2 λ Höhe in der mittleren Kugel von 0,11 mm Durchmesser (Fig. 207, a).

Bei einem anderen Sphärokristall von 0,25 mm mit positiver Doppelbrechung zeigte der Kompensatorstreifen im Azimut 45° zwei Hügel am Rande und ein breites flaches Tal in der Mitte, also am Rande positive, in der Mitte sehr schwache negative Doppelbrechung (Fig. 207, b).

In drei nebeneinanderliegenden ringförmigen Ölsäureschläuchen (Fig. 206, h) zeigte der Kompensatorstreifen drei Hügel von 0,1, 0,2 und 0,3 λ Höhe. Der Gangunterschied δ der ordinären und extraordinären Lichtwellen war am Rande der Ringe Null, in der Mitte wieder am größten; für den äußeren Ring am größten, für den inneren Ring am kleinsten.

An vier nebeneinander gelegenen Ölsäurefäden war der Kompensatorstreifen in der Mitte um + 0,3 λ , am Rande um + 0,2 λ verschoben.

Vier nebeneinanderliegende Ölsäureschläuche von 0,07 mm Durchmesser zeigten nach einigen Stunden Wandfalten von 0,01 mm Breite und entsprechende Querschichten mit größerer und kleinerer Doppelbrechung. Während der Faltenbildung hatte das Volumen sich nicht merklich geändert. Es war also die Schlauchwand länger geworden und im Innern derselben



Fig. 207.

hatten sich unsichtbare Schaumwände gebildet, wie bei den auf Quecksilber eingetrockneten Lamellen von Leim, Kieselsäure etc. (§ 96, Nr. 22). Der Kompensatorstreifen zeigte in jedem Schlauch zwei Hügel von $0,2 \lambda$ Höhe, die am Rande und in der Mitte des Schlauches mit dem unverschobenen Teile des Kompensatorstreifens zusammenfielen. Der Schlauch enthielt also einen hohlen Zylinder von Seifengallerte. Nach einer weiteren Stunde hatte der Durchmesser der Schläuche bedeutend zugenommen und der Kompensatorstreifen war in der Mitte der Hügel um $0,5 \lambda$, am Rande um $0,3 \lambda$ verschoben.

Nimmt der Wassergehalt der Ammoniaklösung unter dem Deckglas zu durch Verdunstung des Ammoniaks oder durch Zufluß von Wasser aus einer Kapillarpipette, so quellen die hohlen Schläuche auf, ändern dabei ihre Gestalt, die positive Doppelbrechung wird kleiner oder geht in negative Doppelbrechung über. Ein langer gerader Schlauch kann mehrere kugelförmige Anschwellungen bilden, die zu einer größeren Kugel zusammenfließen oder in halbkreisförmige Schraubenwindungen oder Wellenlinien übergehen, die sich dann wieder in aneinanderhängende Blasen oder Sphärokristalle verwandeln.

Ich habe mit Polarisationsfarben am Kopfe und an einer Reihe benachbarter Anschwellungen eines Schlauches positive Doppelbrechung, an entfernter liegenden Anschwellungen desselben Schlauches negative Doppelbrechung beobachtet. Positive und negative Doppelbrechung etwa in gleicher Intensität. Gelegentlich sah ich auch einen Schlauch von $0,15 \text{ mm}$ Durchmesser mit Querschichten von $0,03 \text{ mm}$ Dicke, die abwechselnd positive und negative Doppelbrechung mit optischer Achse normal zur Schlauchoberfläche zeigten.

Diese Doppelbrechung kann stundenlang sichtbar bleiben und auch nach stundenlanger Einwirkung des Wassers kommen Myelinformen und Sphärokristalle mit positiver Doppelbrechung vor. Im allgemeinen überwiegt aber im ersten Stadium der Myelinbildung die positive, im späteren die negative Doppelbrechung, um später bei der Bildung einfach brechender dünnwandiger, einzelner oder aneinanderhängender Schaumblasen ganz zu verschwinden.

Bei anderen Versuchen ließ ich Kalihydrat statt Ammoniak

auf das Ölsäuretröpfchen unter dem Deckglas einwirken und erhielt runde Kugeln von 0,16 mm Durchmesser, welche zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen ein schwarzes Kreuz, und 0,004 mm vom Umfang einen blauvioletten Kreis zeigten, einem Gangunterschiede $\delta = +1\lambda$ entsprechend. Damit in Übereinstimmung zeigte ein Interferenzstreifen des Babinetschen Kompensators normal zur Kugeloberfläche im Azimut 45° einen Hügel von $+1\lambda$ Höhe, der nach der Kugelmitte bis $-0,3\lambda$ herabging. Es war also ein negativer Sphärokristall von einem positiven Sphärokristall umhüllt, wie bei aufgequollenen Leimkugeln (§ 149, Fig. 194, b).

Das Verhalten der Myelinformen gegen polarisiertes Licht ist nicht vereinbar mit der Annahme fester Kristallnadeln, die radial und normal gegen die Oberfläche der Ölsäureschichten angeordnet sind, dagegen ganz analog den Erscheinungen bei schrumpfender oder aufquellender Leimgallerte.

§ 162. *Doppelbrechung beim Aufquellen und Einschrumpfen von Chabasit und Heulandit.* Der Chabasit zeigt gewöhnlich positive, selten negative Doppelbrechung. Brewster¹⁾ fand an einem Chabasitkristall einen Kern mit regelmäßiger Doppelbrechung. Rings um den Kern nahm die Doppelbrechung ab, wurde Null und nahm dann das entgegengesetzte Vorzeichen an. Ähnlich habe ich beim Einschrumpfen von Leimgallertkugeln (§ 149) einen Kern mit positiver Doppelbrechung, umgeben von einer Hülle mit negativer Doppelbrechung, erhalten. Andere Erscheinungen sprechen ebenfalls dafür, daß der Chabasit wie eine Gallerte Wasser abgeben und aufnehmen kann.

Nach Klein²⁾ und Rinne³⁾ nehmen Chabasite mit positiver Doppelbrechung bei Erhitzen und Wasserabgabe negative Doppelbrechung an, deren Größe mit dem Wassergehalte schwankte. Die hexagonalen Kristalle gehen in trikline Kristalle über. Ein weiteres Erhitzen verändert beide Arten der Chabasite gleichmäßig zu stark positiv doppelbrechenden. In allen Erhitzungszuständen bleibt die Zwillingsbildung und

1) D. Brewster, Pogg. Ann. 19. p. 536. 1830.

2) C. Klein, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1890. 1. p. 732.

3) F. Rinne, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1890. 2. p. 1163, 1199.; Neues Jahrb. f. Min. 1. p. 139. 1896; 2. p. 37. 1897.

das trikline System erhalten. Die einmal optisch abnormal (triklin) gewordene Substanz behält diese Gleichgewichtslage bei. Auslöschungsrichtungen und Lage der optischen Achsen wechseln nach Rinne und Friedel¹⁾ mit dem Gehalte an Wasser, Alkohol, Kohlensäure, Schwefelkohlenstoff oder anderen Flüssigkeiten, die man von dem Kristallgerüst absorbieren läßt.

Ich habe dünngeschliffene Platten oder Splitter von Chabasit von Aussig unter einem Deckglas mit untergelegten Deckglasstreifen auf einem Objektträger oder in einem Flüssigkeitstropfen untersucht, der an der Unterseite eines Deckglases über einem Uhrglasobjektträger hing und durch einen Ring Paraffinöl vor dem Verdunsten geschützt war. Die Flüssigkeitstropfen konnten von dem umgekehrten Deckglas mit einem spitzen Streifen Fließpapier abgesogen und durch einen Tropfen anderer Flüssigkeit ersetzt werden, der in einer Platinöse hing.

Bei abwechselndem Trocknen und Einlegen in Wasser zeigten die Chabasitplatten keine merklichen Volumenänderungen, aber Formänderungen oder Verwerfungen und Doppelbrechung, deren Größe und Auslöschungsrichtungen vom Rande nach dem Innern sich kontinuierlich oder sprungweise änderten. Mit einer Gipsplatte von λ zeigte der Rand häufig eine andere Polarisationsfarbe als das Innere. Stellen mit gelber und blauer Farbe oder negativer und positiver Doppelbrechung lagen nebeneinander oder nahe beieinander, wie bei schrumpfenden oder quellenden Kugeln und Zylindern von Leimgallerte. Änderte sich die Polarisationsfarbe nicht kontinuierlich, so waren die verschiedenen farbigen Felder durch eine geradlinige oder wellenförmige Grenze voneinander getrennt, ähnlich der Peripherie der Vegetationen von Leimchromat (Fig. 179, § 131). Aber die Auslöschungsrichtung lag nur in einzelnen Fällen normal zur Grenzfläche, der Wassergehalt war nur in einzelnen Fällen symmetrisch um die Normale der Grenzfläche verteilt.

In Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure zeigten sich ähnliche Erscheinungen.

Beim Einlegen in verdünnte Schwefelsäure wurde die Chabasitplatte einfach brechend. An der Oberfläche und im

1) G. Friedel, Bull. de la Société Française de minéralogie p. 94. 1896.

Innern zeigten sich Schaumkammern von 0,02—0,04 mm Durchmesser mit Schaumwänden von 0,0025 mm Dicke, in denen wieder kleine Linsen verteilt waren. Die Schaumwände waren meist unter 120° gegeneinander geneigt. Nach längerer Einwirkung zerfielen die Platten in einzelne einfach brechende Brocken, die oft die Form eines Würfels mit muscheligem Bruch, aber mit einer daran hängenden Kugel hatten.

Neben den Brocken hatten sich winzige doppeltbrechende Kristalle (Kaliumsulfat?) abgeschieden, einzeln oder in Haufen, radial um eine unsichtbare Kernblase gelagert. An einzelnen Kristallen war im Innern eine gewundene Schraube zu erkennen.

Da die Schaumwände sich eher auflösen als der Inhalt der Schaumkammern, so ist für beide eine verschiedene Zusammensetzung (wasserarmes und wasserreiches Silikat?) anzunehmen. Die Schaumwände hatten sich bei der Kristallisation des Chabasits an schon erstarrte Schaumwände angesetzt, ähnlich wie bei Leimtannat (§ 98, Ann. d. Phys. 11. p. 65). Nur in seltenen Fällen waren sie flüssig gewesen oder beim Aufquellen flüssig geworden, wie einzelne Winkel von 120° zeigten. Die Erscheinungen waren denen ähnlich, welche Leimgallerte beim Aufquellen und Einschrumpfen zeigte.

Die Schaumwände mit eingelagerten Linsen hätten auch von dem flüssigen Leim herrühren können, in welchen die Dünnschliffe von Chabasit eingelegt waren. Ich habe daher diese Versuche mit Chabasitsplittern wiederholt, welche von einer Kristalldruse abgespalten waren, und ähnliche Resultate erhalten, wie mit den Dünnschliffen.

Die Chabasitsplitter hatten die Form eines spitzen Kegels und zeigten nach dem Erwärmen über einer Alkoholflamme negative Doppelbrechung mit optischer Achse parallel der Längsrichtung. Diese negative Doppelbrechung nahm in Wasser, Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure allmählich ab, indem die Interferenzfarben allmählich nach dem dickeren Ende des Splitters rückten. Auf einzelnen Spaltungsflächen lagen kleine, runde, scharf begrenzte Linsen.

Der dunkle Interferenzstreifen eines Babinet'schen Kompensators im Okular des Polarisationsmikroskopes wurde par-

allel der Längsrichtung normal zur Basis des kegelförmigen Kristallsplitters gestellt und zeigte 24 Stunden nach Einlegen des Splitters in Wasser am Rande der Basis ein Wellental von $-0,8 \lambda$ Tiefe. Nach 48 Stunden bildete er einen geraden Streifen bei $-1,1 \lambda$. Die Länge des Splitters hatte dabei von 0,540 mm auf 0,544 mm zugenommen.

Bei einem Chabasitsplitter in Alkohol bildet der dunkle Kompensatorstreifen normal zur Längsrichtung nebeneinander liegende Wellenberge von 0,2, 0,4, 0,6 λ Höhe; nach 24 Stunden einen Wellenberg, der am Rande 0, im Innern 1 λ Höhe hatte.

In konzentrierter Schwefelsäure bildete der Kompensatorstreifen parallel der Längsrichtung an der Basis eines Splitters nach 0,5, 1, 3 Stunden am Rande der Basis einen Wellenberg von $+0,25$, 0,3, 0,2 λ Höhe; im Innern ein Wellental von $-0,1 \lambda$ Tiefe, das nach 3 Stunden ebenfalls in einen breiten Wellenberg von 0,2 λ übergegangen war. Normal zur Längsrichtung zeigte nach 48 Stunden an einer anderen Stelle des Randes desselben Splitters der Kompensatorstreifen nebeneinander Wellenberge und Wellentäler von 0,3 und $-0,2 \lambda$ oder geringerer Tiefe.

In verdünnter Schwefelsäure krümmten sich die haarfeinen Spitzen der Splitter, die Länge nahm um 1 Proz. zu und später wieder um 4 Proz. ab. An einzelnen Stellen quollen Schaummassen hervor, die im Laufe einiger Tage in winzige Kristallnadeln oder sternförmige Kristallhaufen übergegangen waren. Die Doppelbrechung des ganzen Kristallsplitters nahm kontinuierlich ab. Die Polarisationsfarben rückten mit der Zeit nach dem dickeren Ende des kegelförmigen Splitters fort und waren die Farben eines positiven Kristalles mit optischer Achse parallel der Kegelachse. Nach mehrtägiger Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure auf einen Chabasitsplitter waren langgestreckte Schaumkammern von 0,0024 mm Breite mit Schaumwänden von 0,0003 mm Dicke entstanden. Die Schaumwände zeigten mit einer Gipsplatte negative Doppelbrechung mit optischer Achse normal zur Oberfläche und normal zur Längsrichtung des Splitters. Der Inhalt der Schaumkammern war in demselben Sinne, aber schwächer doppeltbrechend wie die Schaumwände. Neben dem Splitter und auf seiner Oberfläche waren viele Kristalle (von Kaliumsulfat?) entstanden,

einzelnen oder zu sternförmigen Kristallhaufen vereinigt, mit positiver Doppelbrechung und optischer Achse parallel der Längsrichtung.

Um kleinere Splitter getrennt untersuchen zu können, wurden dieselben in ein Probierröhrchen geschüttet, dessen unterer Teil zu einem hohlen Glasfaden ausgezogen und zugeschmolzen war. Durch Klopfen wurden die Splitter in dem hohlen Glasfaden verteilt und der Glasfaden zwischen den Splittern über einer kleinen Alkoholflamme ausgezogen. Die einzelnen Teile des Glasfadens wurden mit Wasser oder anderen Flüssigkeiten gefüllt, an beiden Enden zugeschmolzen, paarweise unter ein Deckglas in Wasser gelegt und mit dem Polarisationsmikroskop untersucht.

Einzelne Splitter lösten sich in Wasser und bildeten viele ölarartige Tropfen von 0,025—0,0015 mm Durchmesser, die mit einer Gipsplatte von λ die Polarisationsfarben eines positiven Sphärokristalles zeigten und wohl aus unsichtbaren, radial angeordneten Schaumkammern mit Wänden von alkalihaltiger Kieselsäure bestanden, wie ich sie früher beim Eintrocknen von wässriger Kieselsäurelösung erhalten habe (Fig. 96, a, § 70).

Zuweilen saugten die Chabasitsplitter das Wasser der Röhrchen auf und quollen unter Volumenvermehrung auf zu Schaummassen, deren Wände negative Doppelbrechung zeigten mit optischer Achse normal zur Oberfläche. Nach 14 Tagen hatten sich Schaumkammern von 0,02 mm und größer gebildet. Die Doppelbrechung der Schaumwände war in den ersten Tagen des Aufquellens stärker als später.

Gewöhnlich zeigten die Chabasitkristalle in den zugeschmolzenen Röhren mit Wasser, Alkohol, Schwefelsäure ähnliche Erscheinungen wie in den hängenden Tropfen dieser Flüssigkeiten, welche ich oben beschrieben habe. In verdünnter Schwefelsäure zerfielen die Splitter zu einfach brechenden Brocken oder zeigten aneinander hängende Schaumkammern mit Randwinkeln von 90° und schwacher positiver Doppelbrechung mit optischer Achse parallel der Längsrichtung. Neben den Splittern lagen doppeltbrechende Kristalle von $0,03 \times 0,003$ mm mit positiver Doppel-



Fig. 208.
Japanischer Spiegel
aus Chabasit.

brechung und optischer Achse parallel der Längsrichtung (Kaliumsulfat und Gips).

Eine Rhomboederfläche eines Chabasitkristalles reflektierte Sonnenlicht auf ein Papierblatt wie ein japanischer Spiegel und ließ Schaumkammern mit Anschwellungen und Schaumwände mit 90° Neigung erkennen, wie sie sich auch beim Aufquellen in verdünnter Schwefelsäure zeigen (Fig. 208) [Photographie].

Rinne¹⁾ hat Kristallplatten von Heulandit von Eskifjord durch Liegen über geschmolzenem Chlörcalcium oder gelindes Erwärmen Wasser entzogen. Am Rande der Spaltblättchen erschienen mit einem Gips von λ rote, gelbe und blaue Zonen, die sich nach dem Innern des Blättchens bewegten. Die Erscheinung war also analog den Dilatations- und Kompressionswellen, welche Kugeln oder Zylinder von Leimgallerte beim Einschrumpfen oder Aufquellen zeigen (§§ 149 bis 151). Daß dabei der Winkel und die Ebene der optischen Achsen sich änderten, ist erklärlich, sobald der Wasserverlust nicht gleichmäßig um die Normale der Oberfläche erfolgte.

§ 163. *Kristalle von Serumalbumin*, nach dem von Gürber²⁾ angegebenen Verfahren von Hrn. Dr. Shiga dargestellt, sind mir durch freundliche Vermittelung des Hrn. Professor Kossel zur Verfügung gestellt worden. Die weichen Kristalle liegen in einer konzentrierten Lösung von Ammoniumsulfat, und bilden gewöhnlich sechsseitige Säulen, die an einem Ende durch einen Kugelabschnitt, am anderen Ende durch die Pyramide eines Dihexaeders begrenzt sind (Fig. 209, a). Wenige größere Kristalle von $0,4 \times 0,04$ mm liegen zwischen zahlreichen kleineren Kristallen von $0,1 \times 0,006$ mm oder kleiner. Mit einer Gipsplatte von λ zeigen große und kleine Kristalle positive Doppelbrechung mit optischer Achse parallel der hexagonalen Säule. Die großen Kristalle zeigen mit einem Babinet'schen Kompensator einen Gangunterschied δ von $0,1-0,4 \lambda$, gewöhnlich von $0,2 \lambda$.

Bringt man die Kristalle in ihrer Mutterlauge in hohlen Glasfäden von 1 mm Durchmesser unter ein Deckglas mit

1) F. Rinne, Neues Jahrb. f. Min. 1. p. 12. 1892.

2) A. Gürber, Verhandl. Phys. med. Gesellsch. zu Würzburg. 1895. p. 124 u. 139; 1896. p. 348.

Wasser, so fließt der Kristallbrei langsam aus dem Glasfaden aus, die großen Kristalle quellen auf und werden später kleiner, indem sie sich allmählich in Wasser auflösen. Das spitze Ende der Kristalle zerfällt zuerst in einzelne Fäden von 0,001 mm Durchmesser mit runden Köpfen (Fig. 209, *b*). Dann verwandelt sich die sechseckige Säule in rechts- oder linksgewundene Schrauben mit großen Löchern (Fig. 209, *c*, *d*) unter Abnahme der Doppelbrechung. Die schraubenförmigen Röhren scheinen aus Schaumkammern mit ölartigen Schaumwänden aus klebriger Flüssigkeit mit Oberflächenspannung zu bestehen. Der schraubenförmige Bau entspricht der Entstehung von Kristallnadeln aus Kupfersulfat aus schraubenförmig aneinander gereihten Kugeln (§ 49, Fig. 72, *c*, Ann. 9. p. 17).



Fig. 209.
Serumalbumin.

Da die großen Serumalbuminkristalle sich schnell, die kleinen Serumalbuminkristalle nur sehr langsam in Wasser lösen, so haben beide wahrscheinlich verschiedene Zusammensetzung.

Gelegentlich zeigten sich beim Auflösen in Wasser Bruchstücke eines Sphärökristalles erster Klasse (§ 42) mit schwacher positiver Doppelbrechung.

Werden die Kristalle in ihrer Mutterlauge im Wasserbade auf 100° erhitzt, so werden sie nach Gürber in Wasser unlöslich und verlieren ihr Doppelbrechungsvermögen, sind aber sonst in Ansehen und Form mit den nicht koagulierten Kristallen identisch (vgl. § 59, Ann. 9. p. 40).

Beim Erwärmen auf 100° in der Ammoniumsulfatlösung unter einem Deckglas fand ich die kleinen Kristalle von Serumalbumin einfach brechend. Die großen Kristalle nehmen, scheinbar ohne Formänderung, schwache negative Doppelbrechung an, mit optischer Achse parallel der Säulenachse ($\delta = -0,05 \lambda$ bis 0). Die Größe der negativen Doppelbrechung wechselt und scheint von der Geschwindigkeit der Erwärmung abzuhängen. In einzelnen Fällen zeigte das eine Ende eines Kristalles sehr schwache positive, das andere Ende sehr schwache negative Doppelbrechung nach dem Erwärmen. Die erwärmten Kristalle waren in Wasser löslich.

Erwärmt man den Kristallbrei in zugeschmolzenen hohlen

Glasfäden von 1 mm Durchmesser und legt diese in Wasser unter ein Deckglas, so zeigen die großen Kristalle viele Blasen im Innern, und sehr schwache positive Doppelbrechung mit optischer Achse parallel der Säulenachse. Die kleinen Kristalle erscheinen einfach brechend.

Der Wechsel von Größe und Vorzeichen der Doppelbrechung beim Aufquellen und Erwärmen der Serumalbuminkristalle, oft ohne merkliche Änderung der äußeren Gestalt, das Auftreten von kugelförmigen Endflächen oder schraubenförmigen Schaummassen mit Schaumwänden aus öltartiger Flüssigkeit entspricht ganz dem Verhalten der Chabasitkristalle beim Aufquellen in Wasser, Schwefelsäure etc. (§ 162).

§ 164. *Übersicht der Erscheinungen bei der Doppelbrechung der Gallerte oder geronnener Kolloidlösungen* (Kieselsäure, Eisenoxydhydrat, Leim, Eiweiß, Stärke, Gerbsäure), *gallertartiger Niederschläge* (Calciumcarbonat, Calciumphosphat, Ferrocyan-kupfer, Arseniktrisulfid, Schwefel, Seifengallerte und Myelin), *gallertartiger Salzlösungen* (alkoholhaltige wässrige Lösung von Mangansulfat, Aluminiumsulfat, Ammoniumsulfat, Magnesiumsulfat, Zinksulfat).

Durch Kompression oder Dehnung wird Leimgallerte negativ oder positiv doppeltbrechend mit optischer Achse parallel der Druck- oder Zugrichtung (§§ 147, 152), ähnlich wie Gallerte von Eiweiß, Gerbsäure, Stärke oder wie Glas.

Bei dem gebogenen Prisma von Glas oder Leimgallerte (§ 147) liegen immer zwei Schichten mit positiver und negativer Dilatation nebeneinander.

Durch Schrumpfen oder Aufquellen wird die Oberfläche der Leimgallerte negativ oder positiv doppeltbrechend, mit optischer Achse parallel der Oberflächennormalen.

Aber bei weiterem Fortschreiten des Schrumpfens oder Aufquellens treten neben den Stellen mit negativer oder positiver Doppelbrechung auch Stellen mit positiver oder negativer Doppelbrechung auf. Beide schreiten langsam nach dem Innern der Gallerte fort und ändern dabei Verteilung und Intensität der Doppelbrechung. Neben einer Verdichtungswelle tritt auch eine Dilatationswelle auf oder umgekehrt, neben einer Dilatationswelle eine Verdichtungswelle, deren Größe von der Geschwindigkeit abhängt, mit der die Leim-

gallerte Wasser nach außen abgibt oder Wasser von außen aufnimmt (§§ 149—156).

Bei langsamem Eintrocknen oder Aufquellen kann die Leimgallerte einfach brechend bleiben. Schon Brewster¹⁾ fand Gallerte von Kalbsfüßen und Hausenblase nur während des Eintrocknens doppeltbrechend, vorher und nach dem Trockenwerden gar nicht doppeltbrechend.

Wenn die Leimgallerte in dilatiertem oder komprimiertem Zustande erstarrt, so bleibt sie doppeltbrechend und zeigt dauernd die vorhandene Doppelbrechung auch in kleinen Bruchstücken, die aus einer größeren doppeltbrechenden Platte ausgeschnitten werden (§§ 85, 146, 154).

Die charakteristischen Erscheinungen, welche doppeltbrechende Leimgallerte beim Einschrumpfen und Aufquellen zeigt, finden sich nun bei allen Gallerten, welche ich untersucht habe, in ähnlicher Weise wieder.

Leimkugeln bilden beim Schrumpfen oder Aufquellen negative oder positive Sphärokristalle mit wechselnder Größe der Doppelbrechung, oder negative Sphärokristalle, die von einem positiven Sphärokristall umhüllt sind.

Analog fand ich nebeneinander *positive und negative Sphärokristalle* mit verschieden stark ausgeprägter Doppelbrechung (vgl. § 83, Nr. 20):

a) beim Eintrocknen der kolloidalen Lösungen von

Kieselsäure (§ 70, Fig. 96, *a, b*; 97, 98; Ann. d. Phys. 9. p. 824—827; § 159).

Eisenoxydhydrat (§ 73, l. c. 9. p. 974).

Eiweiß (§ 90, l. c. 10. p. 502).

Stärke (§ 94, l. c. 10. p. 677 u. 679).

Tannin, Gerbsäure (§ 92, l. c. 10. p. 515).

Leimbichromat (§ 135, l. c. 13. p. 94).

b) bei Bildung chemischer Niederschläge, die einige Zeit flüssig bleiben, und dabei Gallerte bilden, bei:

Calciumcarbonat (§ 37, Fig. 49, *f, g*, Ann. d. Phys. 7. p. 714, 716).

Calciumphosphat (§ 37, l. c. 7. p. 715).

Ferrocyan kupfer (§ 27, l. c. 7. p. 658).

Arsentrisulfid (§ 78, Fig. 112, l. c. 9. p. 985).

Schwefel (§ 79, l. c. 9. p. 998).

Seifengallerte (Myelin) (§ 161).

1) D. Brewster, Pogg. Ann. 19. p. 586. 1830. Philos. Transact. 1815. p. 61.

c) durch Wasserentziehung mit Alkohol bei wässerigen Lösungen von:

Mangansulfat (§ 51, Ann. d. Phys. 9. p. 20).

Aluminiumsulfat (§ 52, l. c. 9. p. 22).

Negative Sphärokrystalle von einem positiven Sphärokrystall umhüllt (oder umgekehrt) wurden beobachtet, außer bei Leim, bei

Kieselsäure (§ 70, Fig. 96, *x, e*, Ann. d. Phys. 7. p. 824; § 79, l. c. 9. p. 995; § 159).

Calciumcarbonat (§ 24, l. c. 7. p. 697).

Seifengallerte (Myelin) (§ 161).

Negative Sphärokrystalle fand ich

bei Eintrocknen von Eisenoxychlorid (§ 75, Ann. d. Phys. 9. p. 980);

bei Bildung von Schwefel (§ 79, Fig. 114, *c*, l. c. 9. p. 995);

bei Bildung von Kaliumferrocyanid (§ 28, l. c. 7. p. 661);

β -Leimbichromat (§ 132, l. c. 13. p. 89).

β -Eiweiß (§ 91, l. c. 10. p. 104).

Analog den Leimkugeln mit positiver Doppelbrechung, die durch Druck zweiachsig doppeltbrechend werden (Fig. 197, § 152), habe ich *doppeltbrechende Kugeln mit dunklen Hyperbeln* beobachtet bei

Kieselsäure (Fig. 96, *h, n*, § 70, Ann. d. Phys. 9. p. 824).

Calciumcarbonat (Fig. 49, *i*, § 37, l. c. 7. p. 714).

Schwefel (Fig. 114, *g*, § 79, l. c. 9. p. 995).

Stärke (Fig. 130, § 94, l. c. 10. p. 676).

Stärke mit Kalksalzen (Fig. 169, § 118, l. c. 11. p. 483).

Daß bald positive, bald negative Sphärokrystalle mit großer oder kleiner Doppelbrechung bei derselben Substanz vorkommen, beweist schon, daß diese Sphärokrystalle nicht von radial angeordneten Kristallen gebildet sein können, und ich habe sie (§ 42, Ann. d. Phys. 7. p. 739) als Sphärokrystalle zweiter Klasse bezeichnet und dort ihre optischen Eigenschaften näher besprochen. Sie bestehen aus Schaumkammern mit öltartigen Wänden aus wasserarmer Lösung *A*, die mit wasserreicher Lösung *B* gefüllt sind. Die Schaumkammern sind radial oder parallel dem Umfang angeordnet, ähnlich wie bei den großen Sphärokrystallen mit sichtbaren Schaumkammern

von Kieselsäure (Fig. 86, *a, b*, § 64, Ann. d. Phys. 9. p. 804 oder β -Eiweiß (§ 95, l. c. 10. p. 304).

Den Übergang vom Sphärokristall mit sichtbaren zu solchen mit unsichtbaren Schaumkammern konnte ich gut verfolgen bei

- Kieselsäure (Fig. 186, § 140, Ann. d. Phys. 13. p. 226).
- Calciumcarbonat (Fig. 46, § 85, l. c. 7. p. 708, 714, 731; Fig. 49, § 87; Fig. 61, § 88).
- Arseniktrisulfid (Fig. 112, § 78, l. c. 9. p. 985).

In halb eingetrockneten Gallerten beobachtete ich am Rande von Sprüngen positive (oder negative), im Innern der Gallertbrocken negative (oder positive) Doppelbrechung von wechselnder Intensität mit optischer Achse normal zur Oberfläche der Sprünge oder bald positive, bald negative Doppelbrechung mit optischer Achse normal zur Oberfläche.

a) bei Gallerten aus eingetrockneter Kolloidlösung von

- Kieselsäure (§ 70, Ann. d. Phys. 9. p. 821).
- Eisenoxydhydrat (§ 73, Fig. 103, a, l. c. 9. p. 971).
- Leim (§ 85, l. c. 10. p. 483).
- Eiweiß (§ 90, l. c. 10. p. 501).
- Tannin (§ 98, l. c. 10. p. 515).
- Stärke (§ 94, l. c. 10. p. 679).

b) bei Gallerten aus Salzlösungen, denen Wasser durch Alkohol entzogen war, von

- Ammoniumsulfat (§ 54, Ann. d. Phys. 9. p. 24).
- Magnesiumsulfat (§ 55, l. c. 9. p. 28).
- Zinksulfat (§ 56, l. c. 9. p. 29).

c) Bei gequollenen und geschrumpften Kristallsplittern von

- Chabasit,
- geschrumpftem Heulandit (§ 162).
- Bei gequollenem Serumalbumin (§ 163).

Kieselsäurebrocken zeigten positive Doppelbrechung mit optischer Achse normal zur Bruchfläche und zur Längsrichtung der offenen Schaumzellen (Fig. 95, a, § 70, Ann. d. Phys. 9. p. 821). Kieselsäure war am Rande der Sprünge positiv, im Innern negativ doppeltbrechend oder einfach brechend (§ 72, Ann. d. Phys. 9. p. 836), umgekehrt wie Eisenoxydhydrat (§ 73, Fig. 103, a, Ann. d. Phys. 9. p. 971). Die Doppelbrechung der Kieselsäure änderte sich langsam beim Aufquellen (§ 70, Ann. d. Phys. 9. p. 826), wie bei Leimgallertkugeln (§ 149).

In der Nähe von Luftblasen, die in der eintrocknenden Gallerte eingeschlossen waren, beobachtete ich *negative Doppelbrechung* mit optischer Achse normal zur Oberfläche der Luftblase bei

Kieselsäure (§ 70, Ann. d. Phys. 9. p. 882);

Eisenoxychlorid (§ 75, l. c. 9. p. 980);

α -Leim (§ 87, l. c. 10. p. 488; § 154);

Eiweiß (§ 96, Nr. 23, l. c. 10. p. 701);

Leimtannat (§ 98, l. c. 11. p. 65)

entsprechend dem Zuge der Schaumwände, welche normal zur Oberfläche der Luftblase wirkten, wie in Fig. 147 (§ 101, Ann. d. Phys. 11. p. 81). Beim Aufquellen von Leim in Wasser ging die negative Doppelbrechung in der Nähe der Luftblasen in positive Doppelbrechung über.

Große Tropfen kolloidaler Lösungen von Leim¹⁾, Hausenblase, Eiweiß, Gerbsäure, Kieselsäure, Eisenoxydhydrat, welche auf Quecksilber eintrocknen, werden allmählich klebriger und geben *Gallertelamellen mit Randfalten oder Schaumwänden im Innern, welche negative Doppelbrechung* zeigen, mit optischer Achse normal zum Rande, wie wenn die Gallerte normal zum Rande komprimiert wäre, ähnlich wie Leimkugeln, welche in Luft eintrocknen (§ 149). Randfalten und Doppelbrechung nehmen mit der Klebrigkeit der Flüssigkeit zu und bleiben auch noch nach dem Erstarren der Gallerte jahrelang bestehen.

Bei 100° getrocknete oder im Platindeckel geglühte Kieselsäure blieb positiv doppeltbrechend am Rande, negativ doppeltbrechend im Innern mit optischer Achse normal zur Sprungrichtung (§ 72, Ann. d. Phys. 9. p. 836 u. § 159), analog wie schnell gekühltes Glas doppeltbrechend bleibt.

Das früher beschriebene, im Uhrglas eingetrocknete Eisenoxydhydrat (§ 72, Fig. 103, a, Ann. d. Phys. 9. p. 971) war nach 1½ Jahren in Wasser nicht mehr löslich, hatte aber seine Doppelbrechung behalten.

Langsam erstarrte Kieselsäurelösung ist gewöhnlich einfach brechend.

Schnell erstarrte oder schnell geronnene Leimlösung ist doppeltbrechend, langsam erstarrt oder geronnen ist sie einfach brechend.

1) G. Quincke, Wied. Ann. 35. p. 567. 1886.

Ich schließe daraus, daß doppelbrechende Gallerte, wenn die flüssigen Schaumwände in ihrem Innern bei dem Erstarren verschiedene Spannungen haben, auch nach dem Erstarren doppelbrechend bleibt. Aus flüssiger Gallerte mit gedehnten Schaumwänden entsteht feste doppelbrechende Gallerte.

Doppelbrechende Gallertbrocken mit optischer Achse normal zu einer Begrenzungsfläche zeigen zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen in der Lage größter Dunkelheit manchmal zwei Systeme heller Streifen, die unter $\pm 45^\circ$ gegen die Auslöschungsrichtungen geneigt sind. Ich habe dieselben besonders bei eingetrockneter Stärk gallerte beobachtet (§ 94, Ann. d. Phys. 10. p. 684, 687, 688; § 96 Nr. 33). Diese hellen Streifen rühren von einer Doppelbrechung durch scherende Kräfte her und sind bei gebogenen Glasstreifen von W. König¹⁾ näher untersucht worden.

§ 165. *Doppelbrechung in bewegten Flüssigkeiten. Leimlösung. Eisenoxydhydrat.* Nach Mach²⁾ wird zähflüssige Phosphorsäure durch einseitigen Druck, nach Maxwell³⁾ zähflüssiger Canadabalsam durch schnelles Umrühren vorübergehend doppelbrechend. Die Doppelbrechung verschwindet wieder, wenn die durch die schnelle Bewegung erzeugten Spannungen sich nach einiger Zeit in der klebrigen Flüssigkeit wieder ausgeglichen haben. Maxwell nennt diese Zeit Relaxationszeit.

In dem 4 mm breiten ringförmigen Raume zwischen einem schnell rotierenden Messingzylinder von 50 mm Durchmesser und einem ruhenden Messinghohlzylinder fand Kundt⁴⁾ eine konzentrierte Gelatinelösung doppelbrechend, mit Auslöschungsrichtungen, welche unter $\pm 45^\circ$ gegen die Hauptschnitte der gekreuzten Nicolschen Prismen geneigt waren. Kundt erklärt die Doppelbrechung durch die Differenz der Winkelgeschwindigkeiten zweier benachbarter Flüssigkeitsringe, welche mit wachsendem Radius abnimmt. Dadurch wurde ein tangentialer Zug auf jedes Volumenelement ausgeübt und in einer elastischen Flüssigkeit ein Maximum der Dilatation und Kompression herbeigeführt in Richtungen, welche unter $\pm 45^\circ$ gegen

1) W. König, Ann. d. Phys. 11. p. 847. 1903.

2) E. Mach, Optisch akustische Versuche p. 28. Prag 1873.

3) J. C. Maxwell, Pogg. Ann. 151. p. 152. 1874.

4) A. Kundt, Wied. Ann. 13. p. 117 u. 128. 1881.

den Radius geneigt sind. Die Doppelbrechung nahm zu mit der Rotationsgeschwindigkeit des rotierenden Zylinders. Die Größe der Doppelbrechung wurde in etwas anderer Weise als mit dem Babinetschen Kompensator durch Verschiebung eines dunklen Interferenzstreifens in einem Spektrum gemessen. Für kleine Rotationsgeschwindigkeiten nahm die Doppelbrechung in der Nähe des rotierenden Zylinders schnell ab und hatte der dunkle Interferenzstreifen die Gestalt Fig. 210, *a*, wo *A* die ruhende, *B* die bewegte Zylinderfläche ist.

Bei großen Rotationsgeschwindigkeiten von mehr als 5000 Umläufen in der Minute schlug die Erscheinung um.

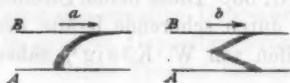


Fig. 210.

Der dunkle Streifen hatte die Gestalt Fig. 210, *b*. Die Doppelbrechung war Null in der Mitte des ringförmigen Raumes und nahm zu nach der ruhenden und bewegten Zylinderfläche. Die

Gelatinelösung war während der Versuche flüssig, gelatinierte aber bei längerem Stehen. Kundt „hat nicht ermitteln können, woher die Erscheinung rührt. Es schien fast, als ob der Leim in der Mitte zwischen dem rotierenden und festen Zylinder durchriß. Doch sei dann schwer verständlich, weshalb die erhebliche Streifenverschiebung auch in der Nähe des festen umschließenden Metallzylinders eingetreten sei.“

Kundt hat auch andere reibende Flüssigkeiten auf diese Doppelbrechung untersucht und für Kollodium die Auslöschungsrichtung um 25° im Sinne der Drehung gegen das Azimut 45° verschoben gefunden, also nicht in Übereinstimmung mit der angegebenen Theorie.

Umlauf¹⁾ hat die Kundtschen Versuche wiederholt mit kleineren Rotationsgeschwindigkeiten und hat die Doppelbrechung mit dem Babinetschen Kompensator gemessen. Derselbe beobachtete eine gekrümmte Gestalt des dunkeln Kompensatorstreifens „derart, daß die stärkste Krümmung dem

1) K. Umlauf, Wied. Ann. 45. p. 307. 1892; vgl. auch P. Drude Winkelmanns Handbuch d. Phys. II. 1. p. 741. 1894; G. de Metz, Wied. Ann. 35. p. 497. 1888; Th. Schwedoff, Journ. d. Phys. (3) 1. p. 49. 1892; J. E. Almy, Phil. Mag. 44. p. 501. 1897; B. V. Hill, Phil. Mag. 48. p. 489. 1899; L. Natanson, Phil. Mag. 2. p. 469. 1901.

rotierenden Zylinder am nächsten war; mit wachsender Entfernung von demselben nahm die Größe der Verschiebung zunächst rasch ab, um in der Nähe des festen Zylinders allmählich wieder zu wachsen.“ Lösungen von Traganth und Kirschgummi, deren Gallerte durch Druck positiv doppelbrechend werden, zeigten bei schneller Rotation vorübergehende positive Doppelbrechung, umgekehrt wie Lösungen von Gummi arabicum, Kollodium und Gelatine, deren Gallerte durch Druck negativ doppelbrechend werden.

Nach Schwendener¹⁾ zeigen Fäden aus Kirschgummi schon im flüssigen Zustand, nicht erst beim Eintrocknen, Doppelbrechung. Die Doppelbrechung soll von anisotropen Teilchen herrühren, die sich in bestimmter Weise orientieren. Von Spannungen in einer bestimmten Richtung, durch welche die Anisotropie bedingt würde, könne in Flüssigkeiten nicht die Rede sein, wenigstens nicht für eine längere Dauer.

H. Ambronn²⁾ hat schon 1889 vermutet, daß der Grad und der Sinn der vorübergehenden Doppelbrechung in schnell bewegten Mischungen zweier Kolloidlösungen von der Schnelligkeit der Bewegung und dem Wassergehalt abhängen und hat später³⁾ darauf hingewiesen, daß die Resultate von Kundt und Umlauf auf Grund der Annahme anisotroper Teilchen in den Kolloiden erklärt werden können.

Schnell gezogene Fäden aus Wasserglas sind nach H. Ambronn⁴⁾ kurze Zeit schwach doppelbrechend.

Bei der Erklärung der Doppelbrechung verschieden schnell bewegter Kolloidlösungen hat man bisher den Einfluß der in ihnen schwebenden unsichtbaren Blasen und Schaumwände aus wasserarmer Kolloidlösung nicht berücksichtigt. Nach meiner Meinung wird aber das bisher unerklärte Verhalten der Gelatine-lösungen für große Rotationsgeschwindigkeiten durch flüssige, sehr klebrige Schaumwände bedingt, welche an der Oberfläche des festen und des rotierenden Zylinders haften oder langsam gleiten, bei schneller Rotation in der Mitte durchreißen und

1) S. Schwendener, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1889. 1. p. 236.

2) H. Ambronn, Wied. Ann. 38. p. 160. 1889.

3) H. Ambronn, Leipz. Ber. 1898. 6. 6. p. 16.

4) H. Ambronn, Ber. Bot.-Ges. 7. p. 110. 1889.

von der rotierenden Flüssigkeit zwischen beiden Zylindern gezerrt werden. Die Zerrung und Doppelbrechung muß am befestigten Ende der Schaumwände am größten, am losen Ende der Schaumwände — in der Mitte des Flüssigkeitsringes — Null sein, wie es der Versuch ergab.

Ich brachte in den ringförmigen Raum zwischen zwei vertikalen Glaszylindern von 10 und 5 cm Durchmesser eine 1 cm hohe Schicht Plateauscher Seifenlösung, trieb mit einem Blasebalg aus einem Glasröhrchen mit einer Öffnung von 1 mm Durchmesser Luft durch die Seifenlösung und füllte den ringförmigen Raum mit aneinanderhängenden Schaumblasen von etwa 8 mm Durchmesser. Wurde der äußere Glaszylinder mit einer Zentrifugalmaschine langsam um den festen zentralen Zylinder herumgedreht, so verlängerten sich die Schaumwände in dem ringförmigen Raum in der Rotationsrichtung, und stellten sich schräg gegen die Zylinderflächen. Beim Aufhören der Rotation verschoben sich die Schaumwände am inneren Zylinder im Sinne der Rotation, am äußeren Zylinder im entgegengesetzten Sinne der Rotation. Bei schneller Rotation rissen die schräg gegen den Radius geneigten Schaumwände in der Mitte des Ringes durch. Die äußere und innere Zylinderfläche blieben von Schaumzellen bedeckt, welche durch einen schaumfreien Raum voneinander getrennt waren.

In analoger Weise werden die zähflüssigen Schaumwände aus wasserarmer Gelatinelösung *A* an den Zylinderwänden haften, vom rotierenden Zylinder mitgerissen, vom ruhenden Zylinder zurückgehalten, werden an der bewegten Zylinderfläche am meisten gezerrt werden, und müssen hier die größte Doppelbrechung zeigen, wie es der Versuch ergab.

Die Richtung der am stärksten gedehnten Schaumwand und deren Normale werden die Auslöschungsrichtungen oder Polarisations Ebenen der Doppelbrechung bestimmen und nahezu unter 45° gegen die Zylinderachse geneigt sein.

Außer der von der Klebrigkeit der Flüssigkeit herrührenden Zugkraft wirkt auch noch die Zentrifugalkraft mit, welche die wasserarme und spezifisch schwerere ölarartige Leimlösung *A* von der Rotationsachse in der Richtung des Radius fortreibt. Die Resultante der beiden nahezu parallel dem Umfang und parallel dem Radius wirkenden Kräfte muß die Richtung der

Ölfäden bestimmen. Jedenfalls ist die Erscheinung sehr kompliziert. Die Richtung größter Dehnung müßte aber der optischen Achse bei positiver Doppelbrechung entsprechen, wie es tatsächlich der Fall ist.

Bei kleinen Rotationsgeschwindigkeiten verschieben sich die Enden der Schaumwände auf der rotierenden Zylinderfläche, sind an dieser Stelle am stärksten gezerzt, und hier zeigt sich die stärkste Doppelbrechung.

Daß die Doppelbrechung der rotierenden Gelatinelösung mit der Rotationsgeschwindigkeit und der Konzentration der Leimlösung oder der Anzahl Schaumwände von öartiger wasserarmer Gelatinelösung A zunimmt und von dem Radius des ruhenden und rotierenden Zylinders abhängt, ist mit der eben gegebenen Erklärung dieser Doppelbrechung ebenfalls in Übereinstimmung.

Ich möchte nicht unerwähnt lassen, daß B. V. Hill¹⁾ ähnliche Versuche wie Kundt angestellt hat, auch mit sehr verdünnten Gelatinelösungen ($\frac{1}{2}$ —1 proz.). Bei schwachen scherenden Kräften, Drehungen des Zylinders um $\pm 80^\circ$ wurde schon Doppelbrechung sichtbar und blieb sichtbar bei Hemmung der Drehung. Bei fortgesetzter Drehung verschwand die Doppelbrechung plötzlich. Hill schließt daraus auf eine Struktur im Innern der Gelatinelösung, ähnlich der Struktur von Leimgallerte, welche bei Überschreitung der Elastizitätsgrenze zusammenbricht, deren Brocken bei weiterer Drehung übereinander gleiten und dabei von neuem Doppelbrechung als sekundäre Erscheinung hervorrufen. Wiederholtes Kochen und Abkühlen der Gelatinelösung vermehrte die Doppelbrechung, ständiges Kochen verminderte sie. Bei 0,4 proz. Gelatinelösung war die Doppelbrechung unabhängig von der Rotationsgeschwindigkeit.

Diese Erklärung der Doppelbrechung und der Eigenschaften kolloidaler Lösungen stimmt im allgemeinen mit der von mir vertretenen Auffassung überein (vgl. oben §§ 62 und 80), ebenso mit den Untersuchungen von Garrett²⁾ über Viskosität und Beschaffenheit der Kolloidlösungen.

1) B. V. Hill, Phil. Mag. 48. p. 485. 1899.

2) H. Garrett, Viskosität und Zusammensetzung einiger Kolloidlösungen, Diss. p. 66. 8°. Heidelberg. 1908; Phil. Mag. 6. p. 374. 1909.

Garrett fand die Viskosität der Kolloidlösungen mit schwingenden Scheiben abhängig von der Größe der Amplitude. Bei Kieselsäure und Eiweiß nahm die Viskosität mit der Amplitude zu, bei Leimlösungen ab. Erstere haben dicke Schaumwände aus wasserarmer Kolloidlösung, die Leimlösungen sehr dünne Schaumwände, deren Oberflächenspannung abnimmt, wenn durch größere Amplituden der schwingenden Scheibe die Dicke der Schaumwände vermindert wird. Die Dicke dieser Schaumwände muß dann dünner als die doppelte Wirkungsweite der Molekularkräfte sein. Die Viskosität hing im allgemeinen vom Alter und der Vorgeschichte der Kolloidlösung ab, und wurde mit der Durchflußzeit durch Kapillarröhren kleiner gefunden als mit schwingenden Scheiben.

Doppelbrechung von bewegter Eisenoxydhydratlösung. In § 74 habe ich die vorübergehende Doppelbrechung von schnell bewegter kolloidaler Lösung von Eisenoxydhydrat beschrieben. Bei dieser 12 Jahre alten Kolloidlösung war die Doppelbrechung schon für kleine Geschwindigkeiten sehr merklich, weil in ihr viele unsichtbare Schaumwände von öartiger wasserarmer Kolloidlösung enthalten waren, die auch ein halbes Jahr später erstarrten und eine steife Gallerte erzeugten.

Frisch bereitete Lösung von kolloidalem Eisenoxydhydrat zeigt unter gleichen Umständen keine Doppelbrechung, enthält weniger öartige Schaumwände als alte Lösung.

Andere Kolloidlösungen verhalten sich ähnlich. In 5 proz. Tanninlösung zeigten sich (§ 92, Ann. d. Phys. 10. p. 512) nach 1 Tage Schlieren in der Nähe der Röhrenwand, als ob sich hier Schaumwände mit anderer Lichtbrechung abgeschieden hätten.

Bei der Bildung von *Ferrocyan kupfer* (§ 27, Ann. d. Phys. 7. p. 659) leuchten kurze Zeit zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen doppeltbrechende Massen auf, welche meines Erachtens auch aus klebriger Flüssigkeit bestanden, die durch Dilatation vorübergehend doppeltbrechend wurde.

Sehr klebrige *Kieselsäurelösung*, welche 2 $\frac{1}{2}$ Jahre in einem verkorkten Glaskolben aufgehoben worden war, zeigte keine Doppelbrechung, wenn sie wie kolloidales Eisenoxydhydrat in einer 1 mm. dicken Schicht auf dem Objektisch eines Mikroskopes schnell bewegt wurde. Die wasserarme Kolloidlösung 4

in den Schaumwänden der Kieselsäure ist eben weniger klebrig, als in den Schaumwänden von Leimlösung oder Eiweiß, wie auch die schwache Doppelbrechung der ersteren bei langsamem Eintrocknen beweist (vgl. § 166).

§ 166. *Positive und negative Doppelbrechung durch Druck.* Durch Druck werden doppeltbrechend mit optischer Achse parallel der Druckrichtung:

negativ		positiv
Spiegelglas		Flintglas, bleireich (Pockels) ¹⁾
Steinsalz		Phosphorsäure (Mach) ²⁾
Canadabalsam		Wachs
Leim		Indigo (von Seherr-Thoss)
Gelatine	} Gallerte	Tragantgallerte
Hausenblase		Kirschgummigallerte } (v. Ebner) ³⁾
Agar		
Stärke		
Eiweiß		
Tannin		
Kautschuk		
Guttapercha		
Kollodium		
Arabischer Gummi		
Trockener Kirschgummi		

Lösungen von Agar und arabischem Gummi geben auf Quecksilber eingetrocknet Lamellen mit großen Randfalten und negativer Doppelbrechung, mit optischer Achse normal zum Umfang (§ 95), wie Gelatine. Die eingetrockneten Lamellen von arabischem Gummi zerspringen leicht durch Belichtung.

Tragantenschleim auf Quecksilber eingetrocknet gibt Lamellen mit weniger Randfalten als Stärkekleister und mit positiver Doppelbrechung, mit optischer Achse normal zum Rande (§ 95, Ann. d. Phys. 10. p. 696).

H. Ambronn⁴⁾ hat arabischen Gummi, welcher durch Druck negativ doppeltbrechend wird, mit Kirschgummi ge-

1) F. Pockels, Ann. d. Phys. 7. p. 771. 1902.

2) E. Mach, Pogg. Ann. 146. p. 315. 1872.

3) V. v. Ebner, Anisotropie p. 25 u. 29. 1882.

4) H. Ambronn, Wied. Ann. 38. p. 160. 1889.

mischt, dessen Gallerte durch Druck positiv doppeltbrechend wird. Die in dünnflüssigem Zustande gemischten Kolloide gaben, je nach dem Mischungsverhältnis, beim Eintrocknen Fäden ohne Doppelbrechung oder mit positiver oder negativer Doppelbrechung. Eintrocknete Fäden ohne Doppelbrechung gaben bei Dehnung wieder Doppelbrechung im Sinne des arabischen Gummi.

§ 167. *Feste Körper und klebrige Flüssigkeiten. Elastische Nachwirkung. Ursache der Doppelbrechung der Gallerte beim Aufquellen und Schrumpfen.* Die in § 163 gegebene Übersicht der Erscheinungen der Doppelbrechung bei quellenden oder schrumpfenden Gallerten zeigt, daß im allgemeinen bald positive, bald negative Doppelbrechung mit optischer Achse normal zur Oberfläche vorkommt, deren Größe mit dem Abstände vom Rande periodisch wechselt.

Gewöhnlich hat bei normalem Verhalten die äußerste Schicht beim Aufquellen der Gallerte positive, beim Eintrocknen negative Doppelbrechung. Bei einem für längere Zeit konstanten, nicht zu kleinen Wassergehalt ist die Doppelbrechung Null.

Diese Versuche beweisen, daß die Doppelbrechung nicht von Kristallbildungen im Innern der Gallerte herrühren kann.

Ich habe früher¹⁾ (§§ 22, 34, 83, 85, 96, 106) gezeigt, daß die Gallerte aus sichtbaren und unsichtbaren Schaumkammern bestehen, deren Wände von ölartiger, klebriger, wasserarmer Lösung *A*, und deren Inhalt von wasserreicher Lösung *B* desselben Kolloids (Kieselsäure, oder Eisenoxydhydrat, oder Leim, oder Eiweiß etc.) gebildet wird.

Bei Dehnung oder Kompression werden die klebrigen Schaumwände vorübergehend doppeltbrechend, wie ein gedehnter fester Körper, den man nach den Versuchen von Tresca²⁾ und v. Obermayer³⁾ als eine Flüssigkeit mit außer-

1) G. Quincke, Wied. Ann. 53. p. 616. 1894; Ann. d. Phys. 7. p. 631, 679; 9. p. 1033. 1902; 10. p. 478, 697. 1903; 11. p. 91. 1903.

2) H. Tresca, Mém. prés. Paris 8. p. 733. 1868.

3) A. v. Obermayer, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 58. 2. p. 733. 1869.

ordentlich großer Klebrigkeit auffassen kann. Daß in der Tat klebrige Flüssigkeiten durch plötzliche Dehnung oder Compression für einige Zeit doppeltbrechend werden, beweisen die in § 164 erwähnten Versuche.

Die Doppelbrechung der klebrigen Flüssigkeiten ist vorübergehend und verschwindet nach Verlauf einer gewissen Zeit, der Relaxationszeit, wenn die durch Dehnung oder Kompression in der klebrigen Flüssigkeit erzeugten Dilatationen sich ausgeglichen haben. Die vorübergehende Doppelbrechung verschwindet um so langsamer, je größer die Dilatation und Viskosität, je größer die Relaxationszeit der dilatierten Flüssigkeit ist.

Die Relaxationszeit wächst mit der Größe der Dilatation. Sie hängt aber auch ab von den Dilatationen und der Viskosität der benachbarten Flüssigkeitsschichten. Mit der Art der Verteilung der Dilatationen in diesen Flüssigkeitsschichten, mit der Geschwindigkeit ihrer Entstehung und mit der Dauer ihrer Wirkung muß die Relaxationszeit und die sichtbare Doppelbrechung sich ändern.

Dilatierte klebrige Flüssigkeit mit großer Relaxationszeit muß auf benachbarte, weniger klebrige Flüssigkeit mit kleiner Relaxationszeit ähnlich wirken, wie dauernd dilatierte feste Substanz auf benachbarte, vorübergehend dilatierte Substanz (Gelatine, F. E. Neumann, H. Ambronn § 146) und in dieser vorübergehende Doppelbrechung erregen, von entgegengesetzter Art als sie selbst besitzt. Solche Stellen mit entgegengesetzter Doppelbrechung zeigen die von positiven Sphärokristallen oder Kugeln umhüllten negativen Sphärokristalle und Kugeln von Kieselsäure, Calciumcarbonat und Leim (§ 163).

Feste Körper sind Flüssigkeiten mit großer Viskosität und großer Relaxationszeit. Die Relaxationszeit ist verhältnismäßig klein für kleine Verschiebungen der Teilchen oder kleine Dilatationen. Sie wird sehr groß (unendlich), sobald dauernde Dehnung oder Verkürzung eingetreten ist. Dauernde Dehnung oder Verkürzung werden eintreten, sobald die Verschiebungen der kleinsten Teilchen nicht mehr außerordentlich klein sind. Von der Größe dieser Verschiebungen und der Geschwindigkeit, mit der sie an einer bestimmten Stelle und in den Nachbarschichten dieser Stelle auftreten, und von der Wirkungs-

weite der Molekularkräfte hängt die Relaxationszeit und die elastische Nachwirkung ab.

Von den Molekularkräften hängt die Größe der Elastizität und der Oberflächenspannung ab bei klebrigen Flüssigkeiten und bei festen Körpern.

Bei festen Körpern erzeugt die elastische Nachwirkung ähnliche Änderungen der Gestalt und der Dimensionen wie bei klebrigen Flüssigkeiten. Die elastische Nachwirkung muß auch bei festen Körpern von den Dilatationen der Nachbarschichten abhängen und von der Geschwindigkeit, mit der diese Dilatationen aufgetreten sind. Damit sind die Erscheinungen der elastischen Nachwirkung in Übereinstimmung (F. Braun).¹⁾

Die Doppelbrechung klebriger Flüssigkeiten entspricht der Doppelbrechung fester Körper durch bleibende Dehnung oder bleibende Dilatation bei Verlängerung oder Verkürzung.

Wasser ist eine Flüssigkeit mit kleiner Viskosität und verschwindend kleiner Relaxationszeit. Zwischen festen Körpern und Wasser gibt es alle möglichen Übergänge, alle möglichen Werte der Viskosität und der Relaxationszeit.

Die ölarartige wasserarme Flüssigkeit der Schaumwände von alter kolloidaler Eisenoxydhydratlösung zeigte eine Relaxationszeit von wenigen Sekunden und merkliche vorübergehende Doppelbrechung bei schneller Dehnung und Kompression. Die ölarartigen Schaumwände von verdünnter kolloidaler Leimlösung können viel kleinere Viskosität und viel kleinere Relaxationszeit haben als diese Eisenoxydhydratlösung, und zeigen dann nur vorübergehende Doppelbrechung bei schneller Dehnung oder Kompression.

Die ölarartigen Schaumwände der Schaumkammern in flüssiger Gallerte haben eine große Relaxationszeit. Bei Leimgallerte beträgt sie 10 Minuten bis 1 Stunde und mehr (vgl. auch Reiger § 146).

Starre Gallerte haben festgewordene Schaumwände mit unendlich großer Relaxationszeit.

1) F. Braun, Pogg. Ann. 159. p. 337. 1876; Winkelmann, Handb. d. Phys. p. 380 u. flg. 1891.

Mit abnehmendem Wassergehalt einer Gallerte nimmt Menge und Viskosität und Relaxationszeit der öartigen Flüssigkeit A , also auch die Anzahl und die vorübergehende Doppelbrechung der Schaumwände zu. Die öartige Flüssigkeit wird allmählich einem festen Körper immer ähnlicher. Ein Teil oder die Gesamtheit der Schaumwände erstarrt, die flüssige Gallerte mit flüssigen Schaumwänden hat sich in eine feste oder steife Gallerte mit festen Schaumwänden verwandelt.

Ein rechtwinkliges Prisma von Leimgallerte wird durch Biegung positiv und negativ doppeltbrechend, wie ein ähnliches Prisma aus Glas. Die Doppelbrechung muß bei gleicher Dilatation mit Anzahl und Dicke der Schaumwände der Leimgallerte zunehmen, und um so größer sein, je größer die Viskosität und Relaxationszeit der Flüssigkeit A der Schaumwände ist, je älter die abgeschiedenen Schaumwände sind. Es ist zu erwarten, daß die vorübergehende Doppelbrechung des gebogenen Leimgallerteprismas viel kleiner als die des festen Glasprismas ist. In der Tat zeigen die Versuche des § 147, daß die Leimgallerte bei gleicher Dilatation 400 mal weniger doppeltbrechend ist als Glas, und daß die Doppelbrechung bedeutend mit Leimgehalt und Alter der Gallerte zunimmt.

Nach den früher beschriebenen typischen Versuchen bei Leimtannat (§ 100, Figg. 143, a , b und 144, Ann. d. Phys. 11. p. 79), Schwefel (§ 79, Ann. d. Phys. 9. p. 1005) und Eiweiß (§ 160) quellen die geschlossenen Schaumkammern am Rande von Schaummassen viel schneller auf als im Innern. Dadurch nimmt das Volumen der Schaumkammern zu und die Dicke der Schaumwände ab. Die Schaumwände werden gedehnt und dadurch vorübergehend doppeltbrechend mit optischer Achse parallel der Dehnung.

Die geschlossenen Schaumkammern können nur aufquellen, wenn das Wasser durch flüssige Kammerwände nach dem Innern der Schaumkammern diffundiert. Feste Wände der Schaumkammern würden beim Aufquellen brechen. Es ist anzunehmen, daß sowohl die öartige wasserarme Flüssigkeit A der Schaumwände, als die wasserreiche Flüssigkeit B im Innern der Schaumkammern Wasser aufnehmen. Aber die Volumenzunahme der wasserreichen Flüssigkeit B ist bedeu-

tend größer, als die der wasserarmen Flüssigkeit *A*, nach der stärkeren Volumenzunahme zu urteilen, welche die sichtbaren Schaumkammern am Rande der Schaummassen zeigen und welche auch für die unsichtbaren Schaumkammern einer Gallerte anzunehmen ist. Hiermit in Übereinstimmung quillt nach v. Ebner¹⁾ ein kreisförmiges Stück einer Gelatineplatte in Wasser, indem es sehr bedeutend an Dicke zunimmt, verhältnismäßig wenig in der Richtung des Durchmessers. Es findet also eine Dehnung der Schaumwände statt. Das durch sogenannte Imbibition bei der Quellung aufgenommene Wasser ist Lösungswasser, welches die Konzentration der wasserarmen und der wasserreichen Kolloidlösung *A* und *B* verringert. Eine hin und wieder angenommene Adhäsion oder Adsorption des Wassers an der Oberfläche der Schaumwände ist meiner Meinung nach ohne Einfluß oder gar nicht vorhanden.

Da die Schaumwände in der Richtung der Oberflächennormalen der Gallerte sich frei ausdehnen können und normal zu dieser Richtung durch die Nachbarzellen in der Ausdehnung gehindert sind, so liegen in den Randkammern die vorwiegend gedehnten Schaumwände in der Richtung der Normalen der Oberfläche, d. h. man sieht positive Doppelbrechung am Rande der Gallertmasse mit optischer Achse parallel der Oberflächennormalen.

Die Vergrößerung des Volumens der Schaumkammern am Rande muß einen Druck auf die mehr nach innen gelegenen Schaumkammern ausüben, und deren flüssige oder klebrige Schaumwände parallel der Oberflächennormalen (vorübergehend) komprimieren oder negative Doppelbrechung erzeugen. Diese Kompression wird wieder die Gestalt der Schaumkammern und die Dilatation der Schaumwände in den benachbarten Zonen der Gallerte modifizieren. Dehnung und Kompression müssen mit der Geschwindigkeit der Volumenzunahme der Schaumkammern oder der Geschwindigkeit des Aufquellens zunehmen und vom Unterschied der Geschwindigkeiten der Volumenzunahme der Schaumkammern an den verschiedenen Stellen der Gallerte abhängen. Mit der Zeit werden sich die Dehnung der Schaumwände der äußeren und die Kompression der

1) V. v. Ebner, *Anisotropie* p. 19. 1882.

Schaumwände der angrenzenden inneren Zone in der klebrigen Flüssigkeit *A* ausgleichen. Die Doppelbrechung muß mit der Zeit kleiner werden. Gleichzeitig dringt das Wasser von außen durch die flüssigen Schaummassen weiter nach dem Innern der Gallertkugel oder Gallertbrocken vor, Dehnung und Kompression werden kleiner und über eine größere Strecke der Oberflächennormalen verteilt, der Hügel und das Tal des dunklen Streifens im Babinetschen Kompensator müssen flacher und breiter werden, nach dem Innern der Gallerte vorrücken und schließlich verschwinden. Dann ist die Doppelbrechung Null.

Dünn geschichtete Schaummassen, in denen sich die Schaumkammern beim Quellen oder Schrumpfen frei ausdehnen können, werden positive oder negative Doppelbrechung zeigen mit optischer Achse normal zur Oberfläche. Bei ihnen werden nebeneinander liegende Schichten entgegengesetzter Doppelbrechung fehlen, und um so eher fehlen, je dünner sie sind und je langsamer die Wasseraufnahme oder -abgabe erfolgt.

Alles dies ist in Übereinstimmung mit meinen oben beschriebenen Versuchen.

In Röhrchen mit festen Wänden ist — bei gleicher Dilation der Schaumwände in der äußeren Zone — die Kompression und negative Doppelbrechung der Schaumwände in der inneren Zone größer als in frei beweglicher Gallerte (§§ 149, 151 und §§ 153 und 155).

Beim Eintrocknen oder Schrumpfen der Gallerte ist der Vorgang umgekehrt wie beim Aufquellen. Die Schaumkammern am Rande geben zuerst das Wasser ab, verkleinern ihr Volumen und verkürzen dadurch die Schaumwände schneller als in der mehr nach dem Innern gelegenen Zone. Es muß also negative Doppelbrechung nahe dem Rande und eventuell schwächere positive Doppelbrechung in der benachbarten, mehr nach innen gelegenen Zone auftreten.

Erstarren die Schaumwände aus klebriger Flüssigkeit *A* während des vorübergehenden Zustandes der Dilatation oder Kompression, so bleibt dieser Zustand und damit die Doppelbrechung bestehen; ebenso wie glühende und schnell abgekühlte und erstarrte Glaswürfel den Zustand der Dilatation oder Doppelbrechung dann dauernd zeigen.

Auch dies wird durch die Erscheinungen an schrumpfender und erstarrter Gallerte bestätigt.

Kleine Brocken der im dilatierten doppeltbrechenden Zustande erstarrten Schaum- oder Glasmasse müssen nach der Trennung von der Hauptmasse doppeltbrechend bleiben, in Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Mit den Zugkräften oder positiver Dilatation ist stets ein Auseinanderrücken der Teilchen in der Zugrichtung und eine Näherung der Teilchen normal zur Zugrichtung verbunden. Mit den Druckkräften oder negativer Dilatation (Kompression) ist umgekehrt stets eine Näherung der Teilchen in der Druckrichtung und ein Auseinanderrücken der Teilchen normal zur Druckrichtung verbunden. Ob man die Ursache der Doppelbrechung in den Zug- oder Druckkräften, oder in dem geänderten Abstand und der geänderten Anordnung der kleinsten Teilchen sehen will, bleibt der Willkür überlassen.

Mit dem Lebensalter der Schaumwände nimmt die Viskosität der ölartigen wasserarmen Kolloidlösung *A*, aus der die Schaumwände bestehen, kontinuierlich zu. Gleichzeitig nehmen Relaxationszeit und vorübergehende Doppelbrechung kontinuierlich zu. Der feste Zustand ist erreicht, sobald Viskosität und Relaxationszeit sehr groß (unendlich groß) geworden sind. Anordnung und Spannung der Schaumwände ändern sich dabei auch kontinuierlich.

Erstarren die Schaumwände aus wasserarmer Kolloidlösung *A* unter Wasserabgabe, so wird die Anordnung der kleinsten Teilchen nahezu dieselbe bleiben können, während die Zug- und Druckkräfte stark geändert werden. Wie sehr die Doppelbrechung bei wenig veränderter Anordnung der Teilchen und stark veränderten Zug- und Druckkräften sich geändert hat, ist nicht vorher zu sagen und hängt von den physikalischen Eigenschaften der wasserhaltigen und wasserfreien Substanz der Schaumwände ab.

Besteht der Inhalt der Schaumkammern aus wasserreicher Flüssigkeit *B* mit großer Viskosität, so wird diese Flüssigkeit *B* auch vorübergehende Doppelbrechung annehmen durch die von der Volumenzunahme der Schaumkammern herbeigeführte Änderung von Größe und Richtung der Zug- und Druckkräfte.

Haben die beiden klebrigen Flüssigkeiten, die wasserarme Kolloidlösung *A* und die wasserreiche Kolloidlösung *B*, verschiedene Elastizität und verschiedene Relaxationszeit, und werden Wände und Inhalt der Schaumkammern um gleiche Strecken gedehnt, so werden trotz gleicher Dilatation die Kräfte verschieden groß sein, mit der gleich dicke Fasern beider Flüssigkeiten *A* und *B* ihre ursprüngliche Lage und Gestalt anzunehmen streben. Diese verschiedenen Kräfte werden die Lage und Gestalt der Schaumwände, auch für die Nachbarkammern, mit bestimmen. Aber bei gleicher Dilatation wird dieselbe klebrige Flüssigkeit dieselbe Doppelbrechung zeigen, welche von der Oberflächenspannung und der Elastizität oder Relaxationszeit der betreffenden Flüssigkeit abhängt.

Die Doppelbrechung der wasserreichen Flüssigkeit *B* addiert sich zu der Doppelbrechung der wasserarmen Flüssigkeit *A*. Viskosität und Doppelbrechung der wasserreichen Flüssigkeit *B* machen sich natürlich beim Schrumpfen der Leimgallerte in Luft, Alkohol, Glycerin etc. mehr geltend, als beim Aufquellen in Wasser, und hängen auch noch von der Quantität Luft, Alkohol, Glycerin etc. ab, die unter Wasserabgabe gleichzeitig von den Flüssigkeiten *A* und *B* aufgenommen werden.

Ähnlich wie Leimgallerte verhalten sich alle anderen Gallerten beim Aufquellen und Schrumpfen.

Auch wenn die Dilatation der wasserreichen Kolloidlösung *B* wegen zu geringer Viskosität zu vernachlässigen ist, können die Erscheinungen andere werden, als eben geschildert wurde, sobald die Dimensionen der Schaumwände nicht nach allen Richtungen gleich verteilt sind, also wenn langgestreckte Schaumkammern wie bei manchen Sphärokristallen vorkommen, oder wenn die Schaumkammern offen sind und die öltartige wasserarme Kolloidlösung *A* gerade oder gewundene Röhren oder Zylinder bildet, welche Anschwellungen haben und normal (oder parallel) zur Oberfläche liegen, wie ich dies bei Kieselsäureschäumen (§ 70, Fig. 95, *a*, *b*, Ann. d. Phys. 9. p. 821) und bei Eiweiß (§ 89, Fig. 121, Ann. d. Phys. 10. p. 496) direkt beobachtet habe.

Je nachdem die Längsrichtung der langen Schaumwände

normal oder parallel zur Oberfläche der Gallerte steht, wird bei gleicher Volumenvermehrung der geschlossenen Schaumkammern die Doppelbrechung normal oder parallel zur Oberfläche überwiegen, kann positive oder negative Doppelbrechung auftreten mit optischer Achse parallel der Oberflächennormalen. Analog ist es bei der Volumenverminderung der Schaumkammern durch Wasserverlust beim Schrumpfen der Gallerte.

In der Tat findet man bei wiederholtem Aufquellen und Schrumpfen derselben Gallertmasse leicht Verschiedenheiten, da sich beim Eintrocknen einer Kolloidlösung die ersten unsichtbaren Schaumwände von periodisch abgeschiedener ölartiger Flüssigkeit *A* bald normal, bald parallel der Oberfläche abscheiden, an die sich dann die andere später abgeschiedene ölartige Flüssigkeit durch Kontaktwirkung anlagert. Wie verschieden diese ersten unsichtbaren Schaumwände bei verschiedenen Versuchen liegen können, zeigen die an Stelle dieser Schaumwände später entstehenden Risse bei Kieselsäure (§ 69, Figg. 93—94, Ann. d. Phys. 9. p. 819), Eiweiß (§ 90, Fig. 124, Ann. d. Phys. 10. p. 50), Tannin (§ 94, Fig. 130, *v, w, x*, Ann. d. Phys. 10. p. 676).

Die Lage der ersten langen Schaumwände parallel oder normal zur Oberfläche bestimmt dann auch die Doppelbrechung der Gallerte beim Eintrocknen und Aufquellen.

Dadurch wird es verständlich, daß die kleinen Leimgallertkugeln III und IV, Tab. IV, § 149 beim Schrumpfen oder Aufquellen andere Doppelbrechung zeigten als ihre größeren Schwestern I und II.

Andere Beobachter haben ähnliche Verschiedenheiten bei ein und derselben Substanz gefunden.

Viel komplizierter als bei geschlossenen Schaumkammern werden die Verhältnisse bei Wasseraufnahme oder Abgabe der Gallerte mit offenen Schaumkammern, weil sich der hydrostatische Druck in den klebrigen Massen nur sehr langsam ausgleicht und eine Volumenänderung der wasserreichen Kolloidlösung dann eine Gestaltsänderung der klebrigen wasserarmen Schaumwände herbeiführen und neue, geschlossene Schaumkammern schaffen kann. Daß halb eingetrocknete Gallerte derselben Substanz (Kieselsäure, Leim, Eiweiß) bei Zusatz von Wasser bald stark, bald schwach quillt und der Grad der

Quellung mit der Geschwindigkeit der Wasseraufnahme wechselt, hängt vielleicht davon ab, ob sich zufällig viel geschlossene und wenig offene, oder viel offene und wenig geschlossene Schaumkammern gebildet haben.

Die gewundenen Fäden und Röhren aus klebriger Flüssigkeit werden beim Aufquellen und Schrumpfen nicht bloß gedehnt oder verkürzt, sondern auch tordiert und müssen wie eine Wendeltreppe übereinander gelegter doppelbrechender Kristallblättchen wirken, oder nach den Untersuchungen von Reusch¹⁾ und Sohncke²⁾ die Polarisationssebene des Lichtes drehen wie eine Quarzplatte, normal zur optischen Achse geschnitten. Dies erklärt die von mir an Sphärokristallen von Calciumcarbonat (§ 37, Fig. 51, Ann. d. Phys. 7. p. 717), Kieselsäure (§ 70, Fig. 96, *l*, Ann. d. Phys. 9. p. 824) und Leimchromat (§ 134, Ann. d. Phys. 13. p. 92) beobachteten Airyschen Spiralen, sobald man annimmt, daß die obere Halbkugel des Sphärokristalles links gewundene, die untere Halbkugel rechts gewundene gedehnte Röhren enthalten hat. Dieser Annahme steht nichts entgegen. Sie macht aber auch das verhältnismäßig seltene Auftreten der Airyschen Spiralen verständlich.

Die Geschwindigkeit der Volumenvermehrung oder Verminderung der Schaumkammern muß auf Größe und Verteilung der vorübergehenden Doppelbrechung der Gallerte einen erheblichen Einfluß haben. Die Doppelbrechung muß um so stärker sein, je schneller die Dehnung oder Kompression der Schaumwände auftritt, und je klebriger die Flüssigkeit *A* ist, aus der sie bestehen.

Langsam eingetrocknete Kieselsäuregallerte ist einfach brechend, schnell eingetrocknete ist doppelbrechend. Dagegen ist bei Gallerte aus Leim und Eiweiß schon bei verhältnismäßig langsamem Eintrocknen Doppelbrechung merklich. Ich schließe daraus, daß die Schaumwände der Kieselsäuregallerte weniger klebrig sind als bei Leim oder Eiweiß.

Je größer die Oberfläche und je geringer die Dicke der flüssigen Wände der Schaumkammern ist, um so schneller

1) E. Reusch, Pogg. Ann. 138. p. 628. 1869.

2) L. Sohncke, Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 8. p. 16. 1878.

wird das Wasser durch dieselben hindurchgehen, um so schneller wird das Volumen der Schaumkammern oder der Gallerte beim Aufquellen und Schrumpfen sich ändern. Die Änderungen, welche die Gestalt der Wände dadurch erfährt, wird außer von dem hydrostatischen Druck der Nachbarkammer von Dicke, Klebrigkeit und Oberflächenspannung der Schaumwände aus ölarziger Flüssigkeit abhängen. Die Richtung der größten Quellung wird mit der Normalen der Gallertoberfläche oder der Achse der optischen Doppelbrechung zusammenfallen, wie es v. Ebner¹⁾ bei Gelatineplatten, oder N. J. C. Müller²⁾ bei Traganth beobachtet hat. Sie kann aber auch anders liegen, wie ich es beim Quellen von Leimtannat, Eiweiß etc. beobachtet habe, wenn die Oberflächenspannung der äußeren Oberfläche eine Formänderung der Schaummasse herbeiführt.

Lange geschlossene Schaumkammern mit Wänden gleicher Dicke müssen beim Aufquellen kürzer und dicker werden, um so mehr, je näher sie der Oberfläche der Schaummasse liegen und je weniger der hydrostatische Druck benachbarter ähnlicher Schaumkammern diese Formänderung hindert. Ungleichmäßigkeiten in Dicke, Elastizität, Viskosität oder Relaxationszeit der Wände müssen diese Formänderung modifizieren. Langgestreckte, kugelförmige oder zylindrische oder in dünnen Schichten angeordnete Schaummassen werden beim Aufquellen sich verkürzen, wenn sie aus langen, parallel der Längsrichtung angeordneten geschlossenen Schaumkammern aufgebaut sind, die durch Wasseraufnahme ihr Volumen vergrößern. Dabei wird die von der Quellung herrührende neue Dilatation der Schaumwände neue Doppelbrechung hervorrufen oder schon vorhandene Doppelbrechung modifizieren.

§ 168. *Doppelbrechung organisierter Substanzen.* Vegetabilische Membranen und tierische Gewebe hat man nach ihren physikalischen Eigenschaften als aufgequollene oder geschrumpfte Gallerte aufzufassen, deren sichtbare oder unsichtbare Schaumkammern aus sehr klebriger oder erstarrter Flüssigkeit bestehen. Dieselben zeigen positive oder negative Doppelbrechung in verschiedener Stärke mit optischer Achse normal

1) V. v. Ebner, Anisotropie p. 19.

2) N. J. C. Müller, Handbuch der Botanik I. p. 164. 1880.

zur Oberfläche, wie Gallerte von Leim, Kieselsäure etc. (§§ 163, 166). Wie bei anderen flüssigen oder starren Gallerten bleiben auch kleinere, von der Hauptmasse getrennte Teile dieser vegetabilischen oder tierischen Substanzen doppeltbrechend, solange die Anordnung oder Struktur der kleinsten Teilchen durch die Zerkleinerung nicht geändert wird.

Nach Schwendener¹⁾ kann die nämliche *Pflanzenzelle* in der einen Längshälfte optisch negativ, in der anderen optisch positiv reagieren. Jede Gallerte, welche genügend schnellem Wechsel von Quellen und Schrumpfen unterworfen wird (§ 163), zeigt diese Erscheinung, und zwar dauernd, wenn die Schaumwände der unsichtbaren Schaumkammern in dilatiertem Zustande erstarrt sind.

Wenn durch die Dehnung vegetabilischer Fasern die Doppelbrechung derselben nur wenig geändert, oder gar keine Doppelbrechung erzeugt wird, oder wenn nach Naegeli die vegetabilischen Membranen gegen Zug und Druck optisch unempfindlich sind, wie auch von Ebner²⁾ und Schwendener³⁾ gefunden haben, so kann das nicht überraschen, da die durch diese Dehnung hervorgerufenen Dilatationen kleiner sind als die beim Quellen und Schrumpfen erzeugten Dilatationen. Für Leimgallerte war die durch Quellen oder Schrumpfen erzeugte Dilatation und Doppelbrechung 4—6 mal größer als die größte Dilatation oder Doppelbrechung, die ich durch Biegung, Dehnung oder Druck hervorrufen konnte.

Wenn Schwendener⁴⁾ niemals eine Verstärkung der Doppelbrechung durch Quellung und ebensowenig eine Verminderung derselben durch Eintrocknen gesehen hat, so sind die erstarrten doppeltbrechenden Schaumwände der untersuchten Membran durch Quellen oder Schrumpfen eben nicht weiter dilatiert worden. Die Schaumwände haben vielleicht offene Schaumkammern begrenzt. Übrigens können sie beim Quellen noch langsam Wasser aufgenommen, wieder klebrige

1) S. Schwendener, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1887. p. 686.

2) V. v. Ebner, Anisotropie. p. 211. 1882.

3) S. Schwendener, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 1887. p. 787.

4) S. Schwendener, l. c. p. 696.

ölartige Flüssigkeit gebildet und ihr Volumen vergrößert haben, ebenso wie der eingetrocknete oder geschrumpfte Inhalt der (unsichtbaren) Schaumkammern. Bei genügend langsamer Wasserabgabe und Schrumpfen braucht trotz Volumenverminderung auch keine Doppelbrechung aufzutreten, da die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme und Abgabe, wie ich § 163 gezeigt habe, die Dilatation und Doppelbrechung bedingt.

Die Doppelbrechung der Stärkekörner habe ich § 94 und 163 ausführlich erörtert und gezeigt, wie Kieselsäure und andere Gallerte ganz ähnliche doppeltbrechende Formen, positive und negative Sphärokristalle bilden. Daß natürliche Stärkekörner stets positive Sphärokristalle sind, erklärt sich durch die stets gleichen Bedingungen des Wachstums.

Tierische Gewebe können ebenfalls sehr verschiedenen optischen Charakter zeigen, z. B. verschiedene Hornbildungen¹⁾, indem sie bald positiv, bald negativ doppeltbrechend sein können.

Die Achse größter Quellung entspricht nach Schwendener²⁾ bei tierischen Geweben der kürzesten Achse des optischen Elastizitätsellipsoids (oder der optischen Achse bei negativer Doppelbrechung), bei vegetabilischen Objekten liegt sie bald parallel der kürzesten, bald parallel der längsten optischen Elastizitätsachse.

Da die Doppelbrechung von dilatierten Schaumwänden herrührt, wird sie an den Stellen am stärksten auftreten, wo das Volumen der unsichtbaren Schaumkammer durch Quellung und Schrumpfung am stärksten geändert worden ist.

Die *quergestreiften Muskeln* bestehen aus vielen dünnen parallelen Fasern, und diese wieder aus noch dünneren parallelen Fibrillen. In jeder Fibrille liegen abwechselnd viele dünne Querschichten von doppeltbrechender und einfach brechender Substanz. Die doppeltbrechenden Schichten zeigen positive Doppelbrechung mit optischer Achse parallel der Längsrichtung der Fasern. Bei der Kontraktion des Muskels werden die einzelnen Fibrillen kürzer und dicker, indem die doppeltbrechenden Schichten dünner und breiter werden. Nach

1) V. v. Ebner, Anisotropie p. 223. 1882.

2) S. Schwendener, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 7. Juli 1887. p. 674.

Engelmann¹⁾ nimmt während der Kontraktion des Muskels die anisotrope Substanz an Volumen zu, die isotrope um ebensoviel an Volumen ab. Dabei nimmt die erstere Wasser auf und quillt. Die letztere gibt Wasser ab und schrumpft.

V. von Ebner²⁾ fand eine Abnahme der positiven Doppelbrechung bei der Kontraktion des Muskels. Je mehr der Muskel ermüdet, um so geringer ist die Abnahme der Doppelbrechung. Sowie der Muskel seine möglichste Verkürzungsgröße erreicht hat, beginnt wieder ein Steigen der Polarisationsfarbe, eine Zunahme der Doppelbrechung.

Nach Engelmann fällt die Richtung der Verkürzung bei allen kontraktilen Formelementen der Muskelfaser zusammen mit der optischen Achse, auch wo bei schräggestreiften Muskelfasern die morphologische und die optische Achse der kontraktilen Fibrillen nicht gleiche Richtung haben. Zwischen Doppelbrechungsvermögen und Verkürzungsvermögen imbibitionsfähiger Körper bestehe ein kausaler Zusammenhang.

Meiner Ansicht nach enthalten die dünnen doppeltbrechenden Querschichten der Fibrillen viele langgestreckte, geschlossene Schaumkammern, deren Längsrichtung mit der Längsrichtung der Muskelfaser zusammenfällt. Bei der Kontraktion des Muskels nehmen diese Schaumkammern aus noch unbekannter Ursache aus der benachbarten Flüssigkeit Wasser auf, quellen schnell, werden kürzer und breiter. Die Wände der Schaumkammern werden dabei gedehnt und die schon vorhandene positive Doppelbrechung dadurch vermehrt. Aber gleichzeitig kommen dabei gegenüberliegende Seitenwände derselben Schaumkammer in gekreuzte Lage, und dadurch nimmt die vorher sichtbare Doppelbrechung ab. Diese Abnahme ist größer als die Zunahme der Doppelbrechung durch Dehnung der Seitenwände. Hat die Muskelfaser die größte Verkürzung erreicht, so ändert sich die gekreuzte Lage der Seitenwände nicht mehr merklich, und jetzt tritt die Zunahme der Doppelbrechung durch Dehnung weiter hervor, die positive Doppelbrechung erscheint wieder größer. Alles in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von von Ebner.

1) Th. W. Engelmann, Über den Ursprung der Muskelkraft. p. 13—14. 8°. Leipzig 1893.

2) V. v. Ebner, Anisotropie etc. p. 88—98. 1882.

Die dauernde positive Doppelbrechung der nicht verkürzten Muskelfasern beweist, daß die doppelbrechenden Querschichten starre Gallerte mit festgewordenen doppelbrechenden Schaumwänden enthalten. Da aber nur geschlossene Schaumkammern durch flüssige Wände Wasser aufnehmen und quellen können, so müssen die doppelbrechenden starren Gallertmassen in öltartige flüssige Schaumwände eingelagert sein und Öffnungen oder offene Schaumkammern enthalten, die mit klebriger Flüssigkeit bedeckt und geschlossen sind. Diese klebrige Flüssigkeit wird bei der Quellung der Schaumkammern gedehnt und vorübergehend positiv doppelbrechend.

In welcher Weise von den Nervenenden aus die Quellung der geschlossenen Schaumkammern und der doppelbrechenden Querschichten der Muskelfasern eingeleitet und längs der Muskelfaser mit einer Geschwindigkeit von 1 cm bis 100 cm in der Sekunde fortgeleitet¹⁾ und die Kontraktionswelle erzeugt wird, muß die weitere Untersuchung lehren.

Daß von dünnen, öltartigen Flüssigkeitshäutchen umschlossene Kammern sehr rasch Wasser durch die flüssigen Wände aufnehmen und abgeben, sehr rasch quellen und schrumpfen können, beweisen meine oben (§ 115) beschriebenen Versuche. Dabei brechen die festgewordenen Flüssigkeitshäutchen durch die Quellung, wie ich bei Eiweiß (§ 115) und Leimtannat (§ 98) an sichtbaren Blasen und Schaumkammern nachgewiesen habe. Daß dünne Schichten Gallerte oder Schaummassen bei Wasserverlust Öffnungen bilden können, zeigen die Versuche mit Stärke (Fig. 130, s, § 94) und kalkhaltigem Eiweiß (§ 142).

Die öltartige Flüssigkeit an der Außenfläche der unsichtbaren Schaumkammern in den doppelbrechenden Schichten der Muskelfaser enthält also ebenso ein Gerüst fester Lamellen, wie feste Eiweißfäden und Bänder in der dünnen, unsichtbaren Ölhaut enthalten sind, welche den Inhalt der Pflanzenzelle umhüllt.²⁾

1) L. Herrmann, Physiologie. I. 1 p. 57. 1879.

2) G. Quincke, Wied. Ann. 35. p. 636. 1888. Hr. Pfeffer hat auf meine Widerlegung (Wied. Ann. 52. p. 627. 1894) seiner Angriffe (Abhandl. d. K. Sächs. Gesellsch. d. Wissensch. zu Leipzig. 16. p. 247 u. 279. 1890) in einer Fußnote (Pflanzenphysiologie I. p. 94 1897) in-

§ 169. *Resultate.*

1. Flüssige Gallerte besteht aus unsichtbaren Schaumkammern mit flüssigen Schaumwänden. Starre Gallerte aus unsichtbaren Schaumkammern mit erstarrten Schaumwänden.

2. Brocken von flüssiger Gallerte fließen zusammen wie Schaumflocken von Seifenschaum. Brocken von starrer Gallerte fließen nicht zusammen.

Doppelbrechung von Leimgallerte durch Biegung oder Dehnung.

3. Durch Erkalten warmer Gelatinelösung erhält man Leimgallerte ohne Doppelbrechung, welche aus unsichtbaren Schaumkammern mit flüssigen Wänden von sehr klebriger öartiger Flüssigkeit besteht.

4. Prismatische Stäbe dieser Leimgallerte werden durch Biegen doppeltbrechend. Die Doppelbrechung ist wie bei gebogenen Glasstreifen positiv an den Stellen mit positiver Dilatation, negativ an den Stellen mit negativer Dilatation, mit optischer Achse parallel der Zug- oder Druckrichtung. Die Doppelbrechung nimmt mit dem Alter der Leimgallerte, der Dilatation und dem Leimgehalt zu. Bei gleicher Dilatation zeigen gebogene und gedehnte Stäbe nahezu gleiche Doppelbrechung.

5. Bei gleicher Dilatation ist die Doppelbrechung des gebogenen Spiegelglases 400- und 200 mal größer als die Doppelbrechung von 10- und 20 proz. gebogener Leimgallerte. Die Elastizität des Spiegelglases ist 2 Millionen mal größer als von 10 proz. Leimgallerte.

6. Verschiedene Stellen derselben Leimgallerte können bei derselben Dilatation verschiedene Doppelbrechung zeigen, je nach der Menge unsichtbarer Schaumwände, die sich zu-

direkt zugegeben, daß seine Angabe, Methylenblau sei in Öl unlöslich, irrtümlich war. Wenn er dazu bemerkt, „die Sachlage sei (durch meine Widerlegung von 1894) nicht verschoben“, so ist diese Entgegnung ungenügend. Eine Erklärung der Tatsache, daß bei der Plasmolyse der geschrumpfte Inhalt einer Pflanzenzelle von Kugelflächen begrenzt erscheint, ist bisher von Hrn. Pfeffer ebensowenig gegeben worden, wie die von ihm in Aussicht gestellte Erklärung der Protoplasmabewegung durch elektrische Kräfte. Ich halte meine Behauptungen von 1888 auch heute noch für richtig.

fällig bei dem Entstehen der Leimgallerte aus der erkaltenden Leimlösung abgeschieden haben.

7. In einem mit Wasserdampf gesättigten Raume schrumpfen prismatische Stäbe aus Leimgallerte tagelang langsam ein, und zeigen in den Außenschichten negative Doppelbrechung mit optischer Achse normal zur Oberfläche. Wahrscheinlich wird durch langsame Oxydation die Temperatur der feuchten Leimgallerte über die der Umgebung gesteigert, wie bei feuchtem Heu.

Doppelbrechung von Leimgallerte durch Aufquellen und Schrumpfen.

8. Prismen, Kugeln und Zylinder von Leimgallerte zeigen beim Aufquellen in Wasser an der Außenseite vorübergehende positive Doppelbrechung, daneben im Innern vorübergehende negative Doppelbrechung mit optischer Achse normal zur Oberfläche.

9. In einem gleichzeitig eingeschalteten Babinetschen Kompensator zeigt der zentrale Interferenzstreifen normal zur Oberfläche der aufquellenden Gallerte einen Wellenberg an der Stelle positiver, ein Wellental an der Stelle negativer Dilation der Gallerte. Wellenberg und Wellental werden beim Aufquellen der Leimgallerte zuerst größer, rücken dabei nach dem Innern fort, werden flacher und breiter, und verschwinden schließlich, ähnlich wie Wellenberg und Wellental in einer Wellenrinne mit Wasser allmählich abflachen und verschwinden. Aber die Erscheinung verläuft in einer Wellenrinne in einigen Sekunden oder Minuten, bei den Interferenzstreifen der Leimgallerte in Stunden oder Tagen. Bei dünnen Gallertmassen schneller, bei dicken Gallertmassen langsamer.

10. Beim Schrumpfen in Luft, Alkohol, Glyzerin zeigen Prismen, Kugeln und Zylinder von Leimgallerte an der Außenseite vorübergehende negative Doppelbrechung, daneben im Innern vorübergehende positive Doppelbrechung mit optischer Achse normal zur Oberfläche. Die Erscheinungen verlaufen umgekehrt wie beim Aufquellen.

11. Der zentrale Interferenzstreifen eines gleichzeitig eingeschalteten Babinetschen Kompensators zeigt normal zur Oberfläche der schrumpfenden Leimgallerte ein Wellental und

negative Dilatation nahe der Oberfläche. Daneben im Innern einen Wellenberg und positive Dilatation. Wellental und Wellenberg rücken langsam nach dem Innern fort und werden dabei flacher und breiter.

12. Beim wiederholten Aufquellen und Schrumpfen geht die positive Doppelbrechung der Leimgallerte durch einen isotropen Zustand in negative Doppelbrechung über, und umgekehrt.

13. Kugeln aus Leimgallerte werden durch Aufquellen in Wasser ein positiver, durch Schrumpfen in Luft, Alkohol, Glycerin ein negativer Sphärokristall mit optischer Achse normal zur Oberfläche. Beim Übergang aus dem geschrumpften in den gequollenen Zustand ist ein negativer Sphärokristall von einem positiven umhüllt. Beim Übergang aus dem gequollenen Zustand in den geschrumpften erscheint ein positiver Sphärokristall von einem negativen umgeben.

14. Leimgallertkugeln gehen durch äußeren Druck parallel dem Durchmesser über in ein Ellipsoid mit negativer Doppelbrechung und optischer Achse parallel der Druckrichtung. Bei Druck im Azimut 45° verwandelt sich das dunkle Kreuz zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen in dunkle Hyperbeln, die bei zunehmendem Druck in der Druckrichtung immer weiter auseinander rücken. Drückt man eine Leimkugel, die durch Aufquellen ein Sphärokristall mit starker positiver Doppelbrechung geworden ist, im Azimut 0° oder 45° , so behalten die vom schwarzen Kreuz oder den dunklen Hyperbeln begrenzten Quadranten ihre Polarisationsfarben.

Die vom Druck hervorgerufenen Änderungen der Gestalt und Doppelbrechung verschwinden sofort mit Aufhören des Druckes.

15. Zylinder aus Leimgallerte zeigen beim Aufquellen und Schrumpfen ähnliche positive und negative Doppelbrechung wie Kugeln.

16. Durch das Gewicht der Prismen, Kugeln und Zylinder aus Leimgallerte ändert sich deren Gestalt im Verlauf mehrerer Tage bei konstantem Wassergehalt, indem die flüssigen sehr klebrigen Schaumwände langsam auseinander und ineinander fließen.

17. In der Nähe von Luftblasen zeigen Leimgallerte beim Aufquellen und Einschrumpfen ähnliche vorübergehende positive und negative Doppelbrechung mit optischer Achse normal zur Oberfläche der Luftblasen, wie Kugeln aus Leimgallerte in Luft.

18. Leimgallerte in kurzen Glasröhrchen, welche in Wasser aufquillt, oder in Luft, Alkohol, Glyzerin einschrumpft, zeigt im allgemeinen an der nicht von Glas bedeckten Oberfläche ähnliche vorübergehende positive und negative Doppelbrechung wie Kugeln aus Leimgallerte. Daneben im Innern entgegengesetzte Doppelbrechung, wie außen. Stellen mit positiver und negativer Doppelbrechung können mehrere Male im Innern wechseln.

19. Größe und Verlauf der vorübergehenden Doppelbrechung hängen von der Geschwindigkeit des Aufquellens und Schrumpfens ab. Die Doppelbrechung der Leimgallerte ist um so größer, je schneller die Leimgallerte das Wasser aufnimmt oder verliert.

20. Genügend langsam aufgequollene oder geschrumpfte Leimgallerte zeigt keine Doppelbrechung.

21. Die Viskosität der ölartigen Schaumwände und die Doppelbrechung der Leimgallerte wird durch die Mengen Luft, Alkohol, Glyzerin, Benzol modifiziert, welche beim Schrumpfen und Aufquellen in der wasserarmen Leimlösung *A* der Schaumwände und in der wasserreichen Leimlösung *B* im Innern der Schaumkammern verschieden stark löslich sind.

22. Durch Aufquellen und Schrumpfen können in Leimgallerte größere (4—6 mal größere) Dilatation und Doppelbrechung erzeugt werden, als durch Biegung, Dehnung oder Druck.

23. Leimgallerte, deren Schaumwände in dilatiertem Zustande erstarrt sind, und Bruchstücke dieser Gallerte bleiben dauernd doppeltbrechend.

Doppelbrechung von Gallerten.

24. Ähnliche positive und negative Doppelbrechung wie Leimgallerte mit optischer Achse normal zur Oberfläche zeigen alle von mir untersuchten Gallerten bei genügend schnellem Aufquellen und Einschrumpfen, nämlich:

a) Geronnene Kolloidlösungen, wie Kieselsäure, Eisenoxydhydrat, Eiweiß, Stärke, Tannin, arabischer Gummi.

(Tragantgallerte, die durch Druck optisch-positiv-doppeltbrechend wird, zeigt auch beim Einschrumpfen positive Doppelbrechung.)

b) Gallertartige Niederschläge, deren Schaumwände kürzere oder längere Zeit eine öltartige klebrige Flüssigkeit sind, wie Calciumcarbonat, Calciumphosphat, Ferrocyankupfer, Arseniktrisulfid, Schwefel, Seifengallerte und Myelin.

c) Gallerte aus alkoholhaltiger wässriger Lösung von Mangansulfat, Aluminiumsulfat, Ammoniumsulfat oder Zinksulfat.

d) Auf quellende oder schrumpfende Kristallsplitter von Chabasit, Heulandit und ähnlichen Silikaten.

In § 163 sind die ähnlichen Erscheinungen der Doppelbrechung bei den verschiedenen Gallerten zusammengestellt.

25. Der kontinuierliche Übergang von Sphärökrystallen oder Gallerten mit unsichtbaren zu solchen mit sichtbaren Schaumkammern und die gleichzeitige kontinuierliche Änderung der Erscheinung der Doppelbrechung bei Kieselsäure, β -Eiweiß, Calciumkarbonat und Arseniktrisulfid bestätigen die Auffassung der flüssigen und starren Gallerte als Schaummassen mit unsichtbaren flüssigen und starren Wänden.

26. Gallertkugeln, welche zwischen gekreuzten Nicolischen Prismen Airysche Spiralen zeigen, bestehen aus radial angeordneten gewundenen Röhren mit entgegengesetzter Windungsrichtung in beiden übereinander liegenden Halbkugeln.

Viskosität und Doppelbrechung von Flüssigkeiten und festen Körpern. Elastische Nachwirkung.

27. Klebrige Flüssigkeiten werden wie feste Körper durch Dehnung oder Kompression positiv oder negativ doppeltbrechend mit optischer Achse parallel der Richtung der größten positiven oder negativen Dilatation. Die Doppelbrechung der klebrigen Flüssigkeiten ist aber vorübergehend und verschwindet wieder nach Verlauf einer gewissen Zeit, der Relaxationszeit, wenn die durch Dehnung oder Kompression in der klebrigen Flüssigkeit erzeugten Dilatationen sich ausgeglichen haben. Diese vorübergehende Doppelbrechung verschwindet um so

langsamer, je größer die Dilatation und Viskosität, je größer die Relaxationszeit der dilatierten Flüssigkeit ist.

Die Relaxationszeit wächst mit der Größe der Dilatation. Sie hängt aber auch ab von den Dilatationen und der Viskosität der benachbarten Flüssigkeitsschichten. Mit der Art der Verteilung der Dilatationen in diesen Flüssigkeitsschichten, mit der Geschwindigkeit ihrer Entstehung und mit der Dauer ihrer Wirkung muß die Relaxationszeit und die sichtbare Doppelbrechung sich ändern.

Feste Körper sind Flüssigkeiten mit großer Viskosität und großer Relaxationszeit. Die Relaxationszeit ist verhältnismäßig klein für kleine Verschiebungen der Teilchen oder kleine Dilatationen. Sie wird sehr groß (unendlich), sobald dauernde Dehnung oder Verkürzung eingetreten ist. Dauernde Dehnung oder Verkürzung werden eintreten, sobald die Verschiebungen der kleinsten Teilchen nicht mehr außerordentlich klein sind. Von der Größe dieser Verschiebungen und der Geschwindigkeit, mit der sie an einer bestimmten Stelle und in deren Nachbarschichten auftreten, sowie von der Wirkungsweite der Molekularkräfte hängt die Relaxationszeit und die elastische Nachwirkung ab.

Von den Molekularkräften hängt die Größe der Elastizität und Oberflächenspannung ab bei klebrigen Flüssigkeiten und bei festen Körpern.

28. Bei festen Körpern erzeugt die elastische Nachwirkung ähnliche Änderungen der Gestalt und der Dimensionen wie bei klebrigen Flüssigkeiten. Die elastische Nachwirkung muß auch bei festen Körpern von den Dilatationen der Nachbarschichten abhängen und von der Geschwindigkeit, mit der diese Dilatationen aufgetreten sind. Damit sind auch die Erscheinungen der elastischen Nachwirkung in Übereinstimmung.

29. Die Doppelbrechung klebriger Flüssigkeiten entspricht der Doppelbrechung fester Körper durch bleibende Dehnung oder durch bleibende positive oder negative Dilatation bei Verlängerung oder Verkürzung.

30. Wasser ist eine Flüssigkeit mit kleiner Viskosität und verschwindend kleiner Relaxationszeit. Zwischen festen Körpern und Wasser gibt es alle möglichen Übergänge, alle möglichen Werte der Viskosität und Relaxationszeit.

Bei alter kolloidaler Eisenoxydhydratlösung beträgt die Relaxationszeit wenige Sekunden, bei Leimlösung je nach der Konzentration 10 Minuten bis 1 Stunde und mehr.

31. Starre Gallerte haben festgewordene Schaumwände mit unendlich großer Relaxationszeit.

Geschlossene und offene Schaumkammern.

32. Die geschlossenen Schaumkammern einer Gallerte können nur ihr Volumen vermehren und aufquellen, wenn das Wasser durch die flüssigen Kammerwände nach dem Innern der Schaumkammern diffundiert. Feste Wände lassen kein Wasser hindurch und brechen schon bei mäßiger Volumenvermehrung des Inhaltes der Schaumkammern.

33. Das beim Quellen und Schrumpfen der Gallerte von der ölartigen wasserarmen Flüssigkeit *A* der Schaumwände und der wasserreichen Flüssigkeit *B* im Innern der Schaumkammern aufgenommene und abgegebene Wasser ist größtenteils Lösungswasser.

34. Bei einer Schaummasse oder Gallerte quellen und schrumpfen die sichtbaren und unsichtbaren geschlossenen Schaumkammern am Rande der Schaummasse viel schneller als im Innern. Um so schneller, je dünner die Schaumwände sind.

35. Da sich die Schaumkammern nur am Rande der Gallerte frei ausdehnen können, so werden die Schaumwände aus klebriger Flüssigkeit beim Aufquellen in den Außenschichten parallel der Oberflächennormalen gedehnt und vorübergehend positiv doppelbrechend. Gleichzeitig üben die aufgequollenen Schaumkammern einen Druck auf die klebrige Flüssigkeit im Innern der Gallerte aus und machen diese vorübergehend negativ doppelbrechend mit optischer Achse normal zur Oberfläche der Gallerte.

Beim Einschrumpfen nimmt umgekehrt das Volumen der Schaumkammern in den Außenschichten ab, die klebrige Flüssigkeit der Schaumwände wird in den Außenschichten parallel der Normalen der Gallertoberfläche verkürzt und vorübergehend negativ doppelbrechend, im Innern der Gallerte gedehnt und vorübergehend positiv doppelbrechend mit optischer Achse parallel der Oberflächennormale der Gallerte.

Die Doppelbrechung verschwindet, sobald die positive und negative Dilatation in der klebrigen Flüssigkeit der Schaumwände sich ausgeglichen haben.

36. Die Richtung der größten Quellung und Schrumpfung fällt mit der Richtung der größten Dilatation der klebrigen Schaumwände oder der optischen Achse der Doppelbrechung an den verschiedenen Stellen der flüssigen Gallerte zusammen.

37. Besteht der Inhalt der Schaumkammern einer flüssigen Gallerte ebenfalls aus sehr klebriger Flüssigkeit —, was besonders beim Schrumpfen der Gallerte eintreten kann — so kann dieselbe auch vorübergehend dilatiert und doppeltbrechend werden. Die Doppelbrechungen der Wände und des Inhaltes der unsichtbaren Schaumkammern lagern sich übereinander oder addieren sich.

38. Erstarren die Schaumwände der Gallerte in dilatirtem Zustande, so bleiben sie dauernd dilatirt und die Gallerte ist dauernd doppeltbrechend. Dauernde Doppelbrechung beweist, daß die Wände der Schaumkammern der Gallerte erstarrt sind. Vielleicht auch der Inhalt der Schaumkammern.

39. Sind in der Gallerte offene Schaumkammern vorhanden, so werden Quellung und Schrumpfung, Dilatation und Doppelbrechung geringer, bei sonst gleichen Bedingungen.

40. In dünnen Gallertschichten werden geschlossene Schaumkammern bei Wasseraufnahme und -Abgabe ihr Volumen in der Richtung der Normalen der Galleroberfläche leicht ändern können. Die flüssigen Schaumwände werden parallel der Oberflächennormalen gedehnt oder verkürzt, und zeigen nun positive oder negative Doppelbrechung mit optischer Achse parallel der Oberflächennormalen. Die Schichten mit entgegengesetzter Dilatation und Doppelbrechung im Innern der Gallerte fehlen.

41. In dünnen Gallertschichten werden lange geschlossene Schaumkammern mit Wänden aus klebriger Flüssigkeit bei Wasseraufnahme unter Volumenvermehrung kürzer und dicker. Die ganze Gallertschicht quillt, wird breiter und dünner, sobald die Längsrichtung der Schaumkammern mit der Oberflächennormalen der Gallertschicht zusammenfällt. Bei Wasserabgabe und Schrumpfen werden die umgekehrten Gestaltsänderungen eintreten. Die Gestaltsänderung muß um so größer

sein, je schneller die Wasseraufnahme oder Abgabe erfolgt, und je klebriger die Flüssigkeit der Schaumwände ist.

Doppelbrechung organisierter Substanzen.

42. Vegetabilische Membranen und tierische Gewebe sind aufgequollene oder geschrumpfte Schaummassen oder Gallerte mit sichtbaren oder unsichtbaren Schaumkammern.

43. Die Wände dieser Schaumkammern sind in dilatiertem Zustande erstarrt, wenn die organischen Substanzen dauernde Doppelbrechung zeigen.

44. In Übereinstimmung mit dieser Auffassung zeigen vegetabilische Membranen positive und negative Doppelbrechung mit optischer Achse normal zur Oberfläche. Teile mit positiver und negativer Doppelbrechung können in derselben Pflanzenzelle nebeneinander liegen (S. Schwendener).

45. Tierische Gewebe, wie Hornbildungen, sind ebenfalls bald positiv, bald negativ doppeltbrechend (V. v. Ebner).

46. Bei vegetabilischen Objekten und tierischen Geweben fällt die Richtung stärkster Quellung mit der optischen Achse der positiven oder negativen Doppelbrechung zusammen (S. Schwendener, W. Th. Engelmann).

47. In den dünnen Fibrillen der Muskelfasern liegen abwechselnd viele dünne Querschichten von doppeltbrechender und einfachbrechender Substanz. Bei der Kontraktion des Muskels quellen die doppeltbrechenden Querschichten, während die einfachbrechenden Querschichten um ebensoviel schrumpfen (Th. W. Engelmann).

Die geschlossenen Schaumkammern der quellenden und schrumpfenden Gallerte in beiden Arten von Querschichten haben also flüssige Schaumwände.

Die geschlossenen, langgestreckten, unsichtbaren Schaumkammern der dünnen doppeltbrechenden Querschichten liegen mit der Längsrichtung parallel der Längsrichtung der Muskelfaser, werden beim Aufquellen kürzer und dicker und bewirken dadurch die Kontraktion des Muskels. Dabei wird die klebrige Flüssigkeit der Schaumwände gedehnt und vorübergehend positiv doppeltbrechend mit optischer Achse parallel der Dehnungsrichtung.

In den Schaumwänden der Querschichten mit dauernder Doppelbrechung liegt ein Gerüst von dünnen Lamellen starrer Gallerte mit offenen Schaumkammern und festen doppeltbrechenden Schaumwänden. Dies Gerüst ist bedeckt und erfüllt mit der ölartigen, wasserarmen und klebrigen Flüssigkeit der Schaumwände.

48. Durch die zunehmende Formänderung der Schaumkammern bei der Quellung kommen die doppeltbrechenden Längswände derselben immer mehr in gekreuzte Stellung, die Doppelbrechung der Querschichten erscheint dadurch kleiner.

Diese Abnahme der Doppelbrechung in dem festen Teile und die Zunahme der Doppelbrechung in dem flüssigen Teile der Schaumwände lagern sich übereinander und erklären die von V. v. Ebner beobachteten Schwankungen der Doppelbrechung bei der Kontraktion des Muskels.

Heidelberg, den 27. Januar 1904.

(Eingegangen 28. Mai 1904.)

2. *Über Ausbreitung und Extensionskraft; von G. Quincke.*

Durch eine Reihe Arbeiten im 7. bis 15. Bande dieser Annalen habe ich den Nachweis geführt, daß die von der Oberflächenspannung abhängigen Erscheinungen bei Flüssigkeiten mit sehr verschiedenem Wassergehalt und sehr verschiedener Viskosität verschieden schnell, aber sonst ähnlich verlaufen. Die Oberflächenspannung ist quantitativ, aber nicht qualitativ verschieden. Bei allmählicher kontinuierlicher Zuo- oder Abnahme des Wassergehaltes und der Viskosität ändern sich die Oberflächenspannungen und die Randwinkel kontinuierlich.

Die verschiedensten Flüssigkeiten, solange sie überhaupt noch flüssig waren, solange ihre kleinsten Teile sich gegeneinander verschieben konnten, zeigten Tropfen- oder Schaumbildung, also das Bestreben der Oberfläche, möglichst klein zu werden.

Feste Körper sind Flüssigkeiten mit sehr großer Viskosität. Man hat daher auch in der Oberfläche fester Körper an der Grenze mit Luft, Flüssigkeiten oder anderen festen Körpern eine Oberflächenspannung anzunehmen. Mit anderen Worten, die äußerste Schicht in der Nähe der Oberfläche fester Körper hat das Bestreben kleiner zu werden, sich zusammenzuziehen. Ich habe auch schon früher 1868 bis 1888¹⁾ eine Reihe Erscheinungen beschrieben, welche sich durch diese Oberflächenspannung an der Grenzfläche fester Körper erklären lassen.

Es liegt daher meines Erachtens jetzt ebensowenig, wie früher, ein Grund vor, eine negative Oberflächenspannung an der Grenze von Flüssigkeiten und festen Körpern anzunehmen, welche G. van der Mensbrugghe²⁾ Extensionskraft, und J. C. Maxwell³⁾ Oberflächendruck genannt haben. Tropfen

1) G. Quincke, Berl. Monatsber. 1868. p. 132; Wiedem. Ann. 2. p. 145. 1877; 35. p. 561. 1888.

2) G. van der Mensbrugghe, Bull. d. Brux. (2) 40. p. 341. 1875; (3) 12. No. 12. p. 34. 1886; (3) 13. No. 1. p. 5. 1887; 20. p. 254. 1890.

3) J. C. Maxwell, Capillary action p. 63 in Encyclopaedia Britannica (9 ed). 1876.

und Schaumwände würden sich nicht unter dem Einfluß einer Extensionskraft bilden können.

Hr. G. van der Mensbrugghe hat auch in dem Bericht über Kapillarererscheinungen auf dem Congrès international de physique zu Paris an dieser Extensionskraft festgehalten und gleichzeitig eine neue Theorie für die Ausbreitung einer Flüssigkeit an der Oberfläche einer anderen gegeben. Diese neue Theorie steht im Gegensatz zu der älteren Erklärung der Ausbreitung durch die verschiedenen Spannungen von drei Flüssigkeitsoberflächen, welche in einer Schnittlinie zusammentreffen.

Nach Hrn. G. van der Mensbrugghe¹⁾ wurde diese ältere Theorie 1865 von Marangoni, und später (1869) fast gleichzeitig von Lüttge, van der Mensbrugghe und mir aufgestellt. Dazu möchte ich doch bemerken, daß die drei erstgenannten Forscher nur die Ausbreitung an freien, von Luft begrenzten Flüssigkeitsoberflächen untersucht, und Marangoni und Lüttge den Satz aufgestellt haben, daß alle Flüssigkeiten mit kleinerer Kohäsionskraft sich auf der Oberfläche von Flüssigkeiten mit größerer Kohäsionskraft ausbreiten.²⁾ Dies ist aber oft unrichtig und gilt nur für den besonderen Fall, daß beide Flüssigkeiten in jedem Verhältnis mischbar sind und die Oberflächenspannung ihrer gemeinsamen Grenze Null ist.

Die bis 1869 unbekannte Größe der Oberflächenspannung an der gemeinsamen Grenze zweier Flüssigkeiten wurde erst von mir³⁾ 1869 gemessen, und theoretisch und experimentell das *Randwinkelgesetz* bewiesen: „Stoßen drei kapillare Oberflächen in einem Punkte zusammen, so sind die Außenwinkel eines Dreiecks die Randwinkel der Flüssigkeitsoberflächen, dessen Seiten proportional den Kapillarkonstanten (Oberflächenspannungen) der drei kapillaren Oberflächen sind“. Dies Gesetz enthält als besonderen Fall die Bedingungen der Ausbreitung, sobald ein Dreieckswinkel Null oder unmöglich wird.

In dem Artikel *Capillary action* von J. C. Maxwell in

1) G. van der Mensbrugghe, Rapport présenté au congrès international de physique réuni à Paris en 1900. Paris 8°. 1. p. 505—509. 1900.

2) Vgl. G. Quincke in den Fortschritten der Physik 1870. p. 192; 1869. p. 181 u. 175.

3) G. Quincke, Gött. Nachr. 1869. p. 100; Pogg. Ann. 139. p. 58. 1870.

der Encyclopaedia Britannica p. 62 und dem Lehrbuch der Physik von E. Riecke, p. 273 und 275 werden die Gesetze des Randwinkels und der Ausbreitung in der von mir angegebenen Weise abgeleitet, ohne daß mein Name genannt ist.

Gleichzeitig habe ich damals gezeigt, wie die Oberflächenspannung der gemeinsamen Grenze zweier Flüssigkeiten mit zunehmender Dicke der auf ihr ausgebreiteten Schicht einer dritten Flüssigkeit abnimmt und sich einem Minimalwert nähert, der schon bei einer sehr kleinen Dicke erreicht wird. Diese sehr kleine Dicke habe ich durch Messung von Randwinkeln zu 0,001 mm gefunden.¹⁾ Damit war zuerst nachgewiesen, daß die Wirkungsweite der Molekularkräfte nicht unendlich klein, sondern meßbar ist, und der Schlüssel für damals unerklärliche Änderungen der Randwinkel gegeben.

Das Randwinkelgesetz war schon vor 1869 durch F. E. Neumann in seinen Vorlesungen über Kapillarität vorgetragen worden. In den 1894 herausgegebenen Vorlesungen²⁾ ist es bewiesen für den Fall, daß eine der drei in einer Linie zusammentreffenden Flüssigkeiten Luft ist. Für drei beliebige Flüssigkeiten ist es mit der von Gauss angegebenen Methode bewiesen 1859 von P. du Bois-Reymond.³⁾

Jedoch muß ich in Widerspruch mit der Ansicht mancher Fachgenossen bemerken, daß die in der Theorie der Kapillarität von Gauss und Neumann benutzten mathematischen Methoden sehr dünne Flüssigkeitsschichten ausschließen, also die Änderungen von Oberflächenspannungen und Randwinkeln durch sehr dünne Flüssigkeitsschichten gar nicht berechnen oder berücksichtigen können, und zurzeit von der „Methode der Oberflächenspannungen“ überholt sind, welche Thomas Young, J. Plateau und ich benutzt haben.

Von diesen Änderungen und unsichtbaren Flüssigkeitsschichten, die nur indirekt nachgewiesen werden können, hängen aber ab: die Beweglichkeit flüssiger Oberflächen, der Randwinkel von Flüssigkeiten und festen Körpern, die Hauch-

1) G. Quincke, Gött. Nachr. 1869. p. 217; Pogg. Ann. 137. p. 402. 1869.

2) F. E. Neumann, Vorlesungen über die Theorie der Kapillarität, herausgegeben von A. Wangerin. p. 161. 1894.

3) P. du Bois-Reymond, De aequilibrio fluidorum. p. 16. Diss. Berol. 4^o. 1859.

bilder und Daguerrotype, die Verdrängung einer Flüssigkeit von der Oberfläche eines festen Körpers durch eine andere Flüssigkeit, die Adsorption von Flüssigkeiten und Salzlösungen an der Oberfläche fester Körper, die periodische Ausbreitung und die dadurch hervorgerufenen Wirbelbewegungen, die scheinbare Anziehung und Abstoßung schwebender Teilchen, die freiwillige Bildung und Haltbarkeit von Emulsionen, die Klärung und Flockenbildung trüber und kolloidaler Lösungen, die Gerinnung und Steifigkeit der Gallerte, die Gestaltung der Metallsalzvegetationen, der Zellen und Kristalle, die Quellung und Doppelbrechung der Gallerte. Auf alle diese Erscheinungen können also die oben erwähnten mathematischen Methoden zurzeit nicht angewandt werden.

Hr. G. van der Mensbrugghe¹⁾ gibt in seiner neuen Theorie der Bedingung, daß eine Flüssigkeit 2 sich an der freien Oberfläche einer Flüssigkeit 1 ausbreitet, die Form

$$\alpha \equiv \alpha_2 + \alpha_{12}$$

$$\alpha_{12} = \alpha_1 + \alpha_2 - 2\beta_{12}$$

und nennt β_{12} die gegenseitige Wirkung der beiden Flüssigkeiten 1 und 2. α_1 und α_2 sind die Oberflächenspannungen an der Grenze der Flüssigkeiten 1 und 2 mit Luft, α_{12} die Oberflächenspannung der gemeinsamen Grenze beider Flüssigkeiten. Wenn die Verwandtschaft zwischen beiden Flüssigkeiten groß genug ist, soll α_{12} negativ werden und damit die Ausbreitung der Flüssigkeit 2 auf der Flüssigkeit 1 erklärt sein. Als experimenteller Beweis wird die periodische Ausbreitung eines Öltropfens auf $\frac{1}{4}$ proz. Lösung von kaustischem Natron angeführt, welche sich nach der älteren Theorie nicht erklären lasse.

Ich habe²⁾ 20 Jahre vor Hrn. G. van der Mensbrugghe periodische explosionsartige Ausbreitung eines Öltropfens auf einem großen Teiche beschrieben und nach der älteren Theorie durch eine dünne Ölhaut erklärt, die auf der freien Wasseroberfläche sich ausbreitet, deren Oberflächenspannung verkleinert, sich im Wasser auflöst, dünner wird und verschwindet. Sobald die Oberflächenspannung der freien Wasseroberfläche

1) G. van der Mensbrugghe, Bull. d. Brux. 20. p. 254. 1890; Rapport 1. p. 506. 1900.

2) G. Quincke, Pogg. Ann. 139. p. 76. 1870.

wieder genügend groß geworden ist, breitet sich der Öltropfen wieder mit einer Explosion aus, das Spiel beginnt von neuem.

Der Versuch gelingt nicht auf reinen Wasseroberflächen. Das Wasser meines Teiches (des sog. neuen Sees im Tiergarten bei Berlin) war wahrscheinlich Ammoniakhaltig, und die Auflösung der dünnen Ölhaut wurde wohl durch Seifenbildung begünstigt.

Gewiß kann $2\beta_{12} \equiv \alpha_1 + \alpha_2$ werden. Dann mischen sich eben die Flüssigkeiten 1 und 2 in jedem Verhältnis, α_{12} ist Null oder negativ, und im Gleichgewichtszustand erscheinen die Flüssigkeiten 1 und 2 nicht mehr durch eine gemeinsame Grenzfläche getrennt. Sie beginnen zu diffundieren und sich zu mischen, sobald sie sich berühren.¹⁾

Wird eine Flüssigkeit 1 sehr zähe oder fest, so bestimmt das Randwinkelgesetz den Randwinkel der freien Oberfläche gegen eine feste Wand durch die Differenz der Oberflächenspannungen an der festen Wand. Der absolute Wert der Oberflächenspannungen läßt sich also aus dem Randwinkel nicht bestimmen, und insofern könnte α_{12} negativ sein. Maxwell hält es auch theoretisch für wahrscheinlich, daß die Oberflächenspannung an der Grenze von Flüssigkeiten und festen Körpern negativ sei, und schlägt dafür den Namen Oberflächendruck vor. Meiner Ansicht nach wird in diesem Fall kein Gleichgewicht bestehen und der feste Körper 1 sich in der Flüssigkeit 2 auflösen.

Aus der Oberflächenspannung α_{12} an der gemeinsamen Grenze einer Flüssigkeit 2 mit einem festen Körper folgt das von mir 1877 aufgestellte *Verdrängungsgesetz*²⁾: Bei Flüssigkeiten die in jedem Verhältnis mischbar sind, verdrängt die Flüssigkeit mit kleinerer Oberflächenspannung α_{12} die mit größerer Oberflächenspannung α_1 , von der Oberfläche der festen Substanz 1. Konzentrierte Lösungen von Salzen oder Säuren verdrängen Wasser und verdünnte Salzlösungen von Glasflächen oder anderen festen Körpern. Die Adsorption von Salzlösungen oder Säuren an der Oberfläche fester Körper, die Verdrängung von Olivenöl durch Terpentinöl (Pogg. Ann. 139. p. 61. 1870) oder von Kaliumkarbonatlösung durch Calcium-

1) Sir William Thomson, Nature 34. p. 368. 1886.

2) G. Quincke, Wied. Ann. 2. p. 144. 1877.

chloridlösung von einer Glaswand (Ann. d. Phys. 7. p. 732. 1902) bestätigen dies Verdrängungsgesetz, da sich die Tatsachen aus der von mir gemessenen Größe der Oberflächenspannung vorhersagen lassen.

Hr. G. van der Mensbrugghe¹⁾ bestreitet meine Erklärung der freiwilligen Bildung von Ölemulsionen durch periodische Ausbreitung von Seifenlösung an der Grenzfläche von Öl und Wasser²⁾, da die Oberflächenspannung an der Grenze von Öl und Wasser zu klein wäre, um das Öl zu deformieren und in kleine Tröpfchen zu zerreißen. Nach seiner neuen Theorie wird, sobald an der Trennungsfläche zweier Flüssigkeiten eine chemische Wirkung stattfindet, die Spannung plötzlich durch eine Extensionskraft ersetzt und dadurch das Öl in kleine Tröpfchen zerrissen.

Diese neue Theorie ist aber in Widerspruch mit der Erfahrung. Ein Tropfen Sodalösung sinkt in einer von Wasser umgebenen Blase aus ölsäurehaltigem Öl unter und bildet feste Seife, ohne Ausbreitung. Die Ausbreitung an der Grenzfläche von Öl und Wasser erfolgt erst später, oft erst nach 30 Sek., nachdem sich die Seife im Wasser aufgelöst hat. Die Ausbreitung tritt *nach*, nicht *während* der chemischen Wirkung auf.

Wenn die Oberflächenspannung an der Grenze von Öl und Wasser groß genug ist, um den Kugeln und Blasen von Öl ihre Gestalt zu geben, so muß sie oder eine ähnliche Kraft auch genügen, um diese Gestalt zu ändern. Durch Ausbreitung von Seifenlösung an der Grenze von Öl und Wasser sinkt nach meinen Messungen³⁾ die Oberflächenspannung um 84 Proz. und damit ist die starke Gestaltsänderung der Ölblase hinreichend erklärt. Ich verstehe nicht, warum Hr. G. van der Mensbrugghe die ältere Theorie mit der neuen vertauscht, und eine Extensionskraft annimmt, die experimentell nicht zu beweisen ist.

Heidelberg, 24. Mai 1904.

1) G. van der Mensbrugghe, Bull. d. Brux. 21. p. 420. 1891; Rapport 1. p. 508. 1900.

2) G. Quincke, Pflügers Arch. 19. p. 186. 1879.

3) G. Quincke, Wied. Ann. 35. p. 586. 1888.

(Eingegangen 28. Mai 1904.)

3. Über die Dichte des Stickstoffs und deren Abhängigkeit vom Druck bei der Temperatur der flüssigen Luft;

von A. Bestelmeyer und S. Valentiner.

(Aus den Sitzungsberichten der k. bayer. Akad. der Wissenschaften 33.)

Eine im Wintersemester 1900/01 von Hrn. Ch. M. Smith angefangene Untersuchung über das Verhältnis der spezifischen Wärmen c_p/c_v des Stickstoffs bei der Temperatur der flüssigen Luft, die Fortsetzung dieser Arbeit durch den einen von uns¹⁾, sowie endlich die Bestimmung der Änderung der inneren Reibung des Stickstoffs mit der Temperatur durch den anderen von uns²⁾ erforderte die Kenntnis der Dichte und der Abhängigkeit derselben vom Druck des Stickstoffs bei der Temperatur der flüssigen Luft.³⁾ Wir führten daher eine Anzahl Dichtebestimmungen bei Drucken von 16—132 cm Quecksilber und Temperaturen von 81—85° absolut aus. Die uns hierfür zur Verfügung stehende, sehr beschränkte Zeit gestattete leider nicht, die ganze Genauigkeit anzustreben, deren die angewandte Methode fähig ist. Immerhin dürften die Mittelwerte unserer Zahlen, abgesehen von einem konstanten, durch die Thermometereichung eventuell bedingten Fehler in den Temperaturangaben auf 1—2 Promille zu verbürgen sein.

1. Apparat.

Wir bedienten uns zu unserer Messung eines Gasthermometers, welches in folgender Weise eingerichtet war (vgl. Fig. 1). Die mit dem Stickstoff zu füllende Glaskugel von etwa 11 cm³ Inhalt stand durch ein zweimal rechtwinklig gebogenes Kapillarrohr mit einer vertikalen kalibrierten Glasröhre (a) von etwa 1 cm² Querschnitt und 30 cm Länge in Verbindung, in welcher

1) S. Valentiner, Ann. d. Phys. 15. p. 74. 1904.

2) A. Bestelmeyer, Ann. d. Phys. 13. p. 944. 1904.

3) Die genannten Arbeiten wurden im physikalischen Institut der Universität München auf Veranlassung des Hrn. Geheimrat Röntgen ausgeführt, der auch die ursprüngliche Anregung zu der vorliegenden, in dem gleichen Institut ausgeführten Untersuchung gegeben hat.

das Gas über Quecksilber abgeschlossen war. Nahe am Ende des Rohres führte dasselbe wasserdicht durch den Boden eines bis an den Ansatz der Kapillare reichenden Troges aus Spiegel-

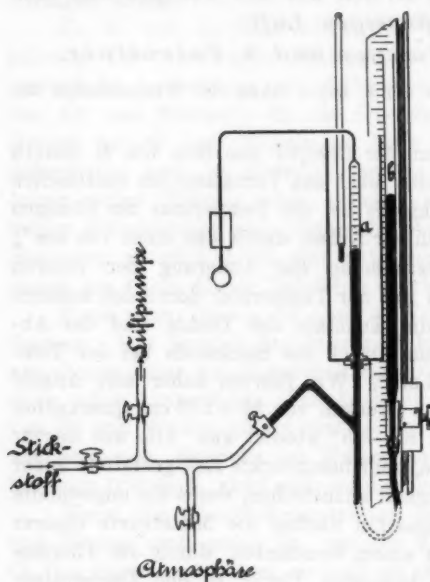


Fig. 1.

Glasrohr (b) von gleicher Weite wie Rohr (a) herstellte. Das Ansatzrohr war deshalb eingeschaltet, damit auch bei niedrigen Drucken überall der Gummischlauch unter innerem Überdruck stand. Zum Auspumpen des Apparates und zum Einlassen des Stickstoffs in denselben war an der Ansatzstelle des 80 cm langen Rohres an das kalibrierte Rohr (a) ein enge, schräg nach oben führendes Rohr angeblasen, welches 5 cm von der Ansatzstelle entfernt knieförmig nach unten gebogen und mittels Kittung mit einem T-Stück verbunden war. Von diesem führten die durch Hähne abschließbaren Leitungen in die Atmosphäre, zur Quecksilberluftpumpe und zum Stickstoffentwicklungsapparat. Es war notwendig jenes enge, nach oben führende Kniestück anzusetzen, um eventuelle Gasbläschen, die an der

glas, welcher während der Untersuchung mit Wasser gefüllt als

Temperaturbad für das kalibrierte Rohr diente. Dieser Trog war an einem 2 m hohen Stativ mit eingelegter Skala befestigt, welches auf einem Steinpfeiler des Institutes aufgestellt war. An das kalibrierte Rohr war ein etwas engeres Rohr von 80 cm Länge vertikal angeblasen, an dessen unterem Ende ein Gummischlauch angesetzt war, der die Verbindung zu dem an dem Stativ verschiebbar befestigten

K
Q
so
en
si

m
m
k
b
p
R
fü
in
al
so
an
w
Sk
se
na

T
ge
w
ge
ein
D
he
die
de
ein
U
Te
Zi
sel

Je

Kittungsstelle¹⁾ sich festsetzen konnten, beim Bewegen des Quecksilbers nicht in das Untersuchungsgefäß geraten zu lassen, sondern sie im Knie anzusammeln. Die Kommunikation des einen Teiles mit dem Außenraum diente zum Ablassen von Quecksilber, wenn sich hinter dem Knie zu viel angesammelt hatte.

Anstatt die Einstellung wie üblich auf gleiches Volumen mittels Benutzung einer Marke in der Nähe der Kapillarenmündung vornehmen zu müssen, konnten wir mit Hilfe des kalibrierten Rohres bei ein und derselben Gasfüllung Dichtebestimmungen bei verschiedenen Drucken und gleicher Temperatur machen. Die Ablesung des Quecksilbermaniskus im Rohr (a), der, abgesehen von der Druckbestimmung, besonders für die Volumenbestimmung maßgebend war, wurde mit einem in 3 m Entfernung auf Steinpfeiler aufgestellten Kathetometer abgelesen, wobei nicht die Kathetometerteilung benutzt wurde, sondern der Meniskus auf die Rohrteilung und diese mehrmals auf die in dem Gasthermometerstativ eingelegte Skala bezogen wurde; der Quecksilbermaniskus im Rohr (b) wurde an dieser Skala mit unbewaffnetem Auge und Spiegel abgelesen. Die Skala selbst wurde nach Beendigung der Messung mit einem im Institut nach einem Normalmeterstab hergestellten Maßstab verglichen.

Für die Bestimmung der Gasdichte bei 0° wurde die Thermometerkugel in ein Bad von Eis und destilliertem Wasser gebracht, welches von unten her mittels Stelltischchens gehoben wurde. Das mit Eis und Wasser gefüllte Gefäß stand, um es gegen Wärmeaustausch nach außen möglichst zu schützen, in einem Holzkasten mit Holzwolle. Für die Bestimmung der Dichte bei der Temperatur der flüssigen Luft wurde von unten her ein mit flüssiger Luft gefülltes Dewarsches Gefäß gegen die Kugel herangebracht. Es wurde darauf geachtet, daß außer der Kugel immer ein nahezu gleich großes Stück der Kapillare eintauchte (etwa 2,5 cm vom Ansatz der Kapillare an die Kugel). Um den Fehler infolge Unkenntnis der Temperatur in dem Teil der Kapillare, der den Übergang von der kalten zur Zimmertemperatur bildet, möglichst zu eliminieren, wurde dieselbe, 2,9 cm vom Ansatz an der Kugel entfernt, mit 5,3 cm

1) Die Kittung war notwendig, da das Untersuchungsgefäß aus Jenaer Glas hergestellt worden war.

hoher gut anschließender Korkhülle umgeben und in diesem Teile ein konstantes Temperaturgefälle in Rechnung gesetzt. Für den Rest der Kapillare wurde die Temperatur des das kalibrierte Rohr umgebenden Wasserbades angenommen, welches nahezu Zimmertemperatur hatte.

Die Temperatur der flüssigen Luft wurde mit Hilfe des Platinwiderstandsthermometers I unter Benutzung der Wheatstoneschen Brücke bestimmt, welches in der erwähnten Arbeit über die innere Reibung des Stickstoffs verwendet worden war.¹⁾ Der Platinwiderstand befand sich in gleicher Höhe mit der Thermometerkugel, derselben möglichst nahe, in der flüssigen Luft.

Die Temperatur des Wasserbades wurde mit Hilfe eines in zehntel Grade geteilten, geprüften Thermometers bestimmt. Die Temperatur des Quecksilbers wurde an einem neben dem 80 cm langen Rohr hängenden, in ganzen Graden geteilten Thermometer abgelesen. Endlich wurde bei jeder Beobachtung der Barometerstand berücksichtigt.

Vor Beginn der Messung wurde der Apparat mit einer automatischen Quecksilberpumpe Sprengelschen Systems luftleer gepumpt und 36 Stunden ausgepumpt stehen gelassen, dann mit chemischem Stickstoff gefüllt und nochmals ausgepumpt unter gleichzeitiger Erwärmung der Thermometerkugel. Danach wurde der Apparat mit Stickstoff gefüllt. Der Stickstoff war in gleicher Weise hergestellt und gereinigt worden wie in der zitierten Arbeit²⁾ des einen von uns, einschließlich der Ausfrierung mittels flüssiger Luft.

2. Berechnung und Genauigkeit der Versuche.

Die Berechnung der Versuche geschah nach der folgenden, leicht abzuleitenden Gleichung, welche gewonnen ist durch Gleichsetzen der durch Volumen, Druck und Dichte bestimmten Masse bei 0° und bei der Temperatur der flüssigen Luft mit Berücksichtigung der betreffenden schädlichen Räume:

$$\frac{v^{-190} \cdot \lambda_{p'}^t}{\lambda_{t_0}^0} = \left\{ v^0 + \frac{v''_s}{1 + \alpha t''} + \frac{v_n}{\alpha t''} \log(1 + \alpha t'') \right\} \frac{p''}{76} \\ - \left\{ \frac{v'_s}{1 + \alpha t'} + \frac{v_n}{(t' - t) \alpha} \log \left(\frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha t} \right) \right\} \frac{p'}{76},$$

1) A. Bestelmeyer, l. c. p. 965.

2) A. Bestelmeyer, l. c. p. 975.

woraus λ_p^t zu berechnen ist. Hierin bedeutet λ_p^t die Dichte des Stickstoffs bei der Temperatur t der flüssigen Luft und dem Druck von p cm Quecksilber; λ_{76}^0 die Dichte des Stickstoffs bei 0° und 76 cm Quecksilber, welche bei der Ausrechnung = 1 gesetzt worden ist; v^{-190} bez. v^0 das Volumen der Gasthermometerkugel bei -190° bez. 0° ; v'_s, v''_s das Volumen des mit Stickstoff gefüllten Teiles des kalibrierten Rohres (a) und der Kapillare bis zum Beginn der Korkhülle¹⁾; v_s das Volumen der Kapillare im Kork; t, t' die Temperatur des Wasserbades um das Rohr (a)¹⁾; p', p'' der Druck des Gases im Gasthermometer.¹⁾

Was die Korrektionsglieder, herrührend von v_s , betrifft, so können in diesen bei der numerischen Berechnung unter den vorliegenden Verhältnissen für t' und t'' , sowie für t mittlere Temperaturen angenommen werden; da $v_s = 0,0101 \text{ cm}^3$ ist, und wenn $t' = t'' = 18,5^\circ$ und $t = -190^\circ$ gesetzt wird, so ergibt sich:

$$\frac{v_s}{\alpha t'} \log(1 + \alpha t'') = 0,00977 \text{ cm}^3$$

und

$$\frac{v_s}{\alpha(t' - t)} \log\left(\frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha t}\right) = 0,01666 \text{ cm}^3.$$

Nimmt man für den kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Jenaer Glases 0,000023, so ergibt sich für

$$v^0 = 10,867 \text{ cm}^3$$

und

$$v^{-190} = 10,820 \text{ cm}^3,$$

so daß sich die Dichte des Stickstoffs, bezogen auf die Dichte bei 0° und 76 cm Quecksilberdruck, aus unseren Beobachtungen mittels der Formel berechnet:

$$\lambda_p^t = \frac{1}{76 \cdot 10,820} \left[\left\{ \frac{v''_s}{1 + \alpha t''} + 10,877 \right\} p'' - \left\{ \frac{v'_s}{1 + \alpha t'} + 0,017 \right\} p' \right].$$

1) v', t' und p' beziehen sich auf die Messungen, bei welchen sich die Thermometerkugel in flüssiger Luft befand, v'', t'' und p'' auf die, bei welchen sie sich bei gleicher Stickstofffüllung des Apparates in schmelzendem Eis befand.

Über die Fehlergrenze der Beobachtungen ist folgendes zu sagen. Die Auswertung des Volumens der Kugel, der Kapillare und des graduierten Rohres darf als genügend genau betrachtet werden, sie wurde mit der nötigen Sorgfalt ausgeführt.¹⁾ Fehler in der Volumenbestimmung können also nur entstanden sein durch fehlerhafte Schätzung bei Ablesung des Quecksilbermeniskus im graduierten Rohr. Es entspricht $\pm 0,07$ mm Fehler in der Ablesung der Quecksilberhöhe einem Fehler von ungefähr $\pm 0,007$ cm³, d. h. es kann v_1 sowie v_2 um $\pm 0,007$ cm³ falsch bestimmt sein. Dieser Fehler kann das Resultat im ungünstigsten Fall auf $\pm 0,9$ Promille beeinflussen.

$0,05^\circ$ Fehler in der Temperaturbestimmung des Gasvolumens in dem kalibrierten Rohr (a) ergibt einen Fehler von 0,02 Proz. dieses Gasvolumens, in dem Resultat einen Fehler bis zu $\pm 0,6$ Promille.

λ_0 kann durch eine Temperaturabweichung der Mischung von Eis und Wasser um $\pm 0,05^\circ$ vom Schmelzpunkt des Eises, da es proportional der absoluten Temperatur zu setzen ist, mit einem Fehler von $\pm 0,0002$ seines Wertes, d. h. von 0,2 Promille behaftet sein.

Die relativen Angaben der Temperatur der Thermometerkugel durch den Platinwiderstand dürften auf wenige hundertstel Grade sicher sein, das bedeutet für λ'_p für die angegebene Temperatur einen möglichen Fehler von $\pm 0,3$ Promille.

Die bedeutendste Fehlerquelle in den vorliegenden Messungen bildet die Druckmessung namentlich bei niederen Drucken. Der Druck wurde bestimmt durch Ablesung der Quecksilberhöhen in Rohr (a) und Rohr (b) und des Barometers. Für die Ablesung des Barometers und der mit Kathetometer abgelesenen Quecksilberhöhe darf die Fehlergrenze wie üblich zu $\pm 0,07$ mm festgesetzt werden. Für die Ablesung des dritten Quecksilber-

1) Der Inhalt der Kugel und der Kapillare wurde durch Quecksilberfüllung bestimmt; zur Kalibrierung des Rohres in Abständen von ca. 2 cm wurden die aus einem zu diesem Zweck unten angekitteten Hahn ausfließenden Quecksilbermengen gewogen, so daß die in den Tabellen angeführten Zahlen das Volumen des Rohres einschließlich der Meniskuskorrektur ergeben, wenn die Kuppe in der Höhe des betreffenden Teilstriches steht.

meniskus, welcher mit bloßem Auge beobachtet wurde, muß indessen ein Fehler von $\pm 0,2$ mm in Anrechnung gebracht werden. Die Ablesefehler der Quecksilbersäulen können also den Druck um $\pm 0,34$ mm fälschen; hierzu können sich Fehler in der Temperaturkorrektur addieren. Nimmt man einen Temperaturunterschied der Quecksilbersäulen in beiden Schenkeln von $\pm 0,5^\circ$ an und Fehler der gleichen Größe in der Temperaturbestimmung des Quecksilbers im Luftthermometer und im Barometer, so kann dieser Fehler bis zu $0,16-0,22$ mm betragen. Bei den kleinsten zur Anwendung gekommenen Drucken (160 mm) könnten also die Fehler in der Druckbestimmung, falls sie sich sämtlich addieren würden, bis zu 3,1 Promille das Resultat fälschen. Analoge Fehler können die Druckbestimmung bei 0° und dadurch die Resultate der betreffenden Versuchsreihe im Maximum um 1,2 Promille beeinflussen haben.

Würden sich in einem Falle — was nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit als ausgeschlossen gelten kann — diese sämtlichen Fehler addieren, so würde bei den kleinsten Drucken ein Gesamtfehler von $\pm 6,3$ Promille resultieren.

3. Beobachtungen.

Versuch Nr.	Barometer		Zeit	Manometer			Widerstands- messung		Temp. des grad. Rohres	Thermo- meterkugel in:
		Temp.		links	rechts	Temp.	Rheo- stat	Brücke		
	cm			cm	cm		Ω	cm		
1	72,35	18,4°	12 ^h 31 ^m	1,335	96,79	18,9°	19,105	49,54	18,28°	fl. Luft
2	35	6	1 6	10,88	119,50	9	"	50,15	40	"
3	34	6	1 21	18,38	140,40	9	"	50,44	38	"
4	31	7	2 2	28,06	173,89	8	"	51,14	30	"
5	31	8	2 27	18,72	140,69	9	19,003	49,28	25	"
6	32	8	2 43	10,875	119,16	8	"	49,76	25	"
7	31	8	3 00	1,34	96,50	8	"	50,03	25	"
8	31	8	3 22	1,75	155,94	9	—	—	20	schm. Eis

Versuch Nr.	Barometer		Zeit	Manometer			Widerstands- messung		Temp. des grad. Rohres	Thermo- meterkugel in:
		Temp.		links	rechts	Temp.	Rheo- stat	Brücke		
	cm			cm	cm		Ω	cm		
9	72,29	18,9°	4 ^h 11 ^m	1,40	94,06	18,8°	—	—	18,14°	schm. Eis
10	80	9	4 30	1,29	60,28	19,4	18,005	48,14 14	10	fl. Luft
11	80	9	4 42	14,235	83,49	—	"	48,29 30	12	"
12	80	9	4 56	28,225	114,96 93	19,1	"	48,47 52	20	"
13	80	9	5 12	14,38	83,77	0	"	48,60 65	20	"
14	80	9	5 27	1,30	60,30	6	"	48,82 84	26	"
15	72,31	18,9°	5 ^h 55 ^m	1,345	39,30	19,1°	18,005	49,07 08	18,20°	fl. Luft
16	31	19,0	6 10	28,44	82,17	0	"	49,34 45	20	"
17	31	0	6 22	1,20	39,09 10	0	"	49,60 61	20	"
18	32	0	6 38	15,69	95,27	1	—	—	24	schm. Eis
19	72,32	19,0°	—	16,585	73,29	19,2°	—	—	18,29°	schm. Eis
20	34	0	7 ^h 25 ^m	1,30	30,09	4	18,005	49,73 72	40	fl. Luft
21	35	0	7 39	28,55	67,61	4	"	50,04 07	50	"
22	36	1	7 50	1,31	30,14	4	"	50,08 11	51	"
23	36	1	8 2	28,64	67,78 77	6	"	50,30 28	60	"
24	36	2	8 14	1,42	30,24	6	"	50,40 37	60	"
25	37	2	8 35	1,20	95,98 90	5	"	50,62 74	68	"
26	37	2	8 49	10,80	118,14 11	3	"	50,74 84	73	"
27	37	3	8 59	18,68	189,27 24	5	"	50,85 85	79	"
28	40	3	9 13	29,30	162,60	4	"	50,95 04	82	"
29	40	4	9 24	18,52	185,89	5	"	51,12 13	84	"
30	40	4	9 35	10,75	118,04 08	4	"	51,21 22	95	"
31	40	4	9 46	1,12	95,90	4	"	51,37 38	94	"
32	40	4	10 5	1,325	156,99 95	4	—	—	94	schm. Eis

Zwischen Versuch 8 und 9, 14 und 15, 18 und 19 wurde Stickstoff aus dem Gasthermometer abgesaugt, zwischen Versuch 24 und 25 in dasselbe nachgefüllt.

Die Barometerkorrektion inklusive der Kapillardepression beträgt $+0,103$ cm.

In der Kolumne „Manometer“ bezieht sich „links“ auf die Ablesung des Rohres (a) mit Hilfe des Kathetometers, „rechts“ auf die Ablesung des Rohres (b) mit bloßem Auge; diese letztere wurde stets zweimal ausgeführt.

Zur Berechnung des Widerstandes des Platinthermometers sei bemerkt, daß die Brücke 10 m lang ist, und auf dem in der Mitte gelegenen Meter gemessen wurde; der Brückenmittelpunkt liegt bei 49,64 cm. Zur Bestimmung der Temperatur des Platinthermometers dient die Gleichung:

$$W_t = 73,030 + 0,27418 t - 0,000067 t^2,$$

worin W_t den Widerstand bei der Temperatur t° (vom Schmelzpunkt des Eises an gerechnet) in Ω bedeutet.

Das Thermometer, mit welchem die Temperatur des kalibrierten Rohres gemessen wurde, zeigt in dem benutzten Bereich um $0,18^\circ$ zu hoch.

Um die Teilung des gradierten Rohres auf die Gasthermometerskala zu beziehen, ist $+85,425$ cm zu den Teilen des Rohres zu addieren.

An die Gasthermometerskala sind folgende Korrekturen anzubringen:

Oberhalb 111 cm	$\pm 0,00$ cm
Von 99—91 „	$- 0,03$ „
„ 90—89 „	$- 0,02$ „
„ 88—76 „	$- 0,01$ „
„ 75—64 „	$\pm 0,00$ „
„ 63—60 „	$+ 0,01$ „
„ 59—58 „	$+ 0,02$ „
„ 42—30 „	$+ 0,03$ „
„ 29—28 „	$+ 0,04$ „

Eichung des Gasthermometergefäßes; es beträgt:

das Volumen der Thermometerkugel + Kapillare bis zur Korkhülle bei 0° : $10,867$ cm³;

das Volumen der Kapillare in der Korkhülle: $0,0101$ cm³;

das Volumen der Kapillare von der Korkhülle bis in 1 cm Entfernung von der Ansatzstelle an das graduierte Rohr: 0,0937 cm³; von diesem Punkt an bis an:

Teilstrich des graduierten Rohres	das Volumen bei 19° in cm ³	Teilstrich des graduierten Rohres	das Volumen bei 19° in cm ³
29	0,608	14	14,910
28	1,554	13	15,869
27	2,505	12	16,830
26	3,457	11	17,790
25	4,408	10	18,753
24	5,359	9	19,716
23	6,312	8	20,681
22	7,265	7	21,647
21	8,219	6	22,614
20	9,172	5	23,584
19	10,128	4	24,554
18	11,083	3	25,527
17	12,039	2	26,500
16	12,995	1	27,476
15	13,951	0	28,455

4. Resultat.

Mit Hilfe der in § 2 angegebenen Formel läßt sich aus diesen Beobachtungen λ_p^t berechnen. Es ist in der folgenden Tabelle nicht λ_p^t , sondern p'/λ_p^t für die in den Versuchen benutzten Drucke p' und Temperaturen t eingetragen, da $p'/\lambda_p^t = p' v_p^t$, naturgemäß eine einfachere Beziehung zu p' und t hat. Um eine bessere Übersicht zu gewinnen, wurden diese Werte mittels des durch eine vorläufige Berechnung gewonnenen Ausdehnungskoeffizienten zunächst auf die zwei Mitteltemperaturen von 85,00° absolut und 81,40° absolut reduziert; die so erhaltenen Werte wurden in Koordinatenpapier eingetragen (Fig. 2). Es zeigt sich dann eine lineare Abhängigkeit des Produktes p' vom Druck. Durch die verschiedenen Punkte bei 81,4° kann die betreffende Gerade mit genügender Sicherheit gezogen werden. Weit weniger bestimmt ist infolge der geringen Anzahl der Beobachtungen die Isotherme für 85,0°; doch kann man für diese den Schnittpunkt der Ordinatenachse mit Hilfe

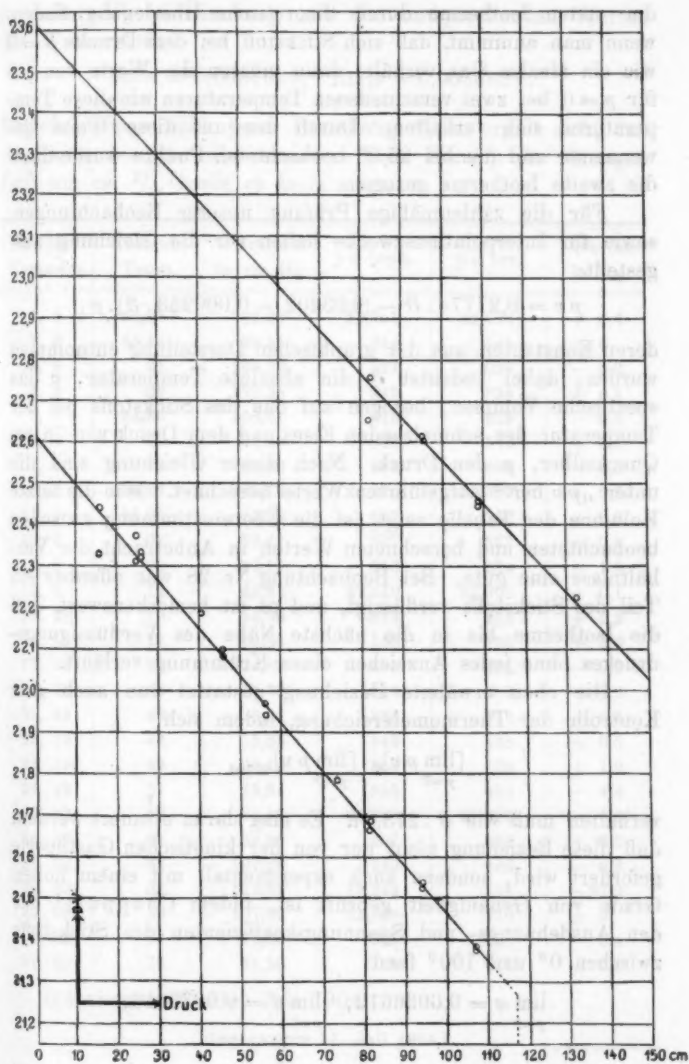


Fig. 2.

der ersten Isotherme durch theoretische Überlegung finden, wenn man annimmt, daß sich Stickstoff bei dem Drucke $p = 0$ wie ein ideales Gas verhält; dann müssen die Werte von $p v$ für $p = 0$ bei zwei verschiedenen Temperaturen wie diese Temperaturen sich verhalten. Durch den auf diese Weise gewonnenen und die bei $85,0^\circ$ beobachteten Punkte wurde dann die zweite Isotherme gezogen.

Für die zahlenmäßige Prüfung unserer Beobachtungen, sowie für Interpolationszwecke haben wir die Gleichung aufgestellt:

$$p v = 0,27774 \cdot \vartheta - (0,03202 - 0,000253 \cdot \vartheta) \cdot p,$$

deren Konstanten aus der graphischen Darstellung entnommen wurden; dabei bedeutet ϑ die absolute Temperatur, v das spezifische Volumen, bezogen auf das des Stickstoffs bei der Temperatur des schmelzenden Eises und dem Druck von 76 cm Quecksilber, p den Druck. Nach dieser Gleichung sind die unter „ $p v$ ber.“ aufgeführten Werte berechnet. Wie die letzte Kolumne der Tabelle zeigt, ist die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten in Anbetracht der Verhältnisse eine gute. Bei Beobachtung Nr. 28 war offenbar ein Teil des Stickstoffs verflüssigt, und es ist bemerkenswert, daß die Isotherme bis in die nächste Nähe des Verflüssigungsdruckes ohne jedes Anzeichen einer Krümmung verläuft.

Die oben erwähnte Beziehung gestattet nun auch eine Kontrolle der Thermometereichung, indem sich

$$\lim_{p=0} [p v]_{\vartheta} : \lim_{p=0} [p v]_{273,04}$$

verhalten muß wie $\vartheta : 273,04$. Es mag daran erinnert werden, daß diese Beziehung nicht nur von der kinetischen Gastheorie gefordert wird, sondern auch experimentell mit einem hohen Grade von Genauigkeit geprüft ist, indem Chappuis¹⁾ für den Ausdehnungs- und Spannungskoeffizienten des Stickstoffs zwischen 0° und 100° fand:

$$\lim_{p=0} \alpha = 0,0036612, \quad \lim_{p=0} \beta = 0,0036613,$$

1) P. Chappuis, Rapp. prés. au Congr. de Phys. à Paris 1. p. 131 bis 147. 1900.

in naher Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten des Wasserstoffs:

$$\lim_{p=0} \alpha = 0,0036625, \quad \lim_{p=0} \beta = 0,0036624.$$

Berechnet man nach jener Beziehung ϑ , so ergibt sich, daß die Skala des Platinthermometers I im Bereich der flüssigen Luft um ca. $\frac{2}{10}$ Grade zu hoch zeigt.

Nr. der Versuche	Absolute Temp.	Druck in cm Hg	p v beob.	p v ber.	Differenz in $\frac{1}{100}$
1, 8	84,98°	82,20	22,751	22,736	+ 0,7
2, 8	85,14	95,34	044	645	± 0
3, 8	21.	108,69	521	526	- 0,2
4, 8	39	132,38	342	334	+ 0,4
5, 8	84,56	108,61	316	329	- 0,6
6, 8	70	94,98	527	516	+ 0,5
7, 8	78	81,86	591	680	- 3,0
10, 9	80,97	45,78	21,976	21,959	+ 0,8
11, 9	81,01	56,08	857	852	+ 0,2
12, 9	06.	73,47	687	667	+ 0,9
13, 9	09	56,17	853	874	- 1,0
14, 9	14	45,84	22,010	22,008	+ 0,1
15, 18	19	24,90	818	263	+ 2,2
16, 18	27	40,58	151	106	+ 2,0
17, 18	32	24,88	288	301	- 0,6
20, 19	35	15,79	316	413	- 4,8
21, 19	43	26,01	328	319	+ 0,4
22, 19	44	15,85	449	438	+ 0,5
23, 19	49	26,10	358	335	+ 1,0
24, 19	51	15,84	359	458	- 4,4
25, 32	58	81,47	21,720	21,729	- 0,4
26, 32	61	94,06	601	594	+ 0,3
27, 32	62	107,29	440	446	- 0,3
28, 32	66	119,98	19,244	314	- 97,2
29, 32	69	107,09	21,489	470	± 0
30, 32	71	94,05	616	625	- 0,4
31, 32	75	81,56	789	774	+ 0,7

Göttingen-Halle, Juli 1904.

(Eingegangen 11. Juli 1904.)

**4. Über die Abhängigkeit des Verhältnisses c_p/c_v
der spezifischen Wärmen des Stickstoffs
vom Druck bei der Temperatur der flüssigen Luft;
von Siegfried Valentiner.**

(Aus den Sitzungsberichten der k. bayer. Akad. der Wissenschaften 33.)

Einleitung.

Abgesehen davon, daß es wünschenswert ist, die spezifischen Wärmen der Gase bei konstantem Druck c_p und bei konstantem Volumen c_v als physikalisch wichtige Größen an sich kennen zu lernen und ihr Verhalten bei Druck- und Temperaturänderungen genau zu bestimmen, — wodurch auch die mit der Bestimmung dieser Größen eng verbundene praktische Frage nach der Größe der Schallgeschwindigkeit in Gasen Erledigung finden würde, — wird der Untersuchung der Größen c_p , c_v und $k = c_p/c_v$ unter verschiedenen Drucken und Temperaturen vor allem in Hinsicht auf die nahe Beziehung dieser Größen zu zwei großen Klassen physikalischer Erscheinungen allseitiges Interesse entgegengebracht. Die vollkommene Übereinstimmung, die man bei einatomigen Gasen zwischen dem beobachteten und dem von der kinetischen Gastheorie geforderten Wert des Verhältnisses der spezifischen Wärmen bisher erhalten hat¹⁾, bietet ein erfreuliches Kriterium für die Richtigkeit der Vorstellung, die man sich über Atom- und Molekularenergie gemacht hat, und ermutigt zu dem Versuch, diese Vorstellungen, die bezüglich der mehratomigen Gase noch weniger scharf präzisiert werden konnten, mit Benutzung der aus der Erfahrung zu gewinnenden Kenntnis der Größen c_p , c_v und c_p/c_v mit Erfolg weiterzubilden. Andererseits werden in der Thermodynamik Gleichungen abgeleitet, welche Beziehungen herstellen zwischen den genannten Größen und ihren Veränderungen mit

1) Für Quecksilber: A. Kundt u. E. Warburg, Pogg. Ann. 157. p. 368. 1876; für Argon: W. Ramsay, Phil. Trans. 186 A. p. 186. 1895; Proc. Roy. Soc. 59. 1896; 67. 1900; O. Niemeyer, Diss. Halle 1902.

Druck und Temperatur und den verschiedenen Zustandsgrößen des Gases, so daß man durch experimentelle Bestimmung aller dieser Größen eine Prüfung der Theorie an der Erfahrung vornehmen kann, oder auch mit Voraussetzung der Richtigkeit der Theorie aus der Bestimmung eines Teiles dieser Größen, die anderen durch Rechnung abzuleiten vermag. Infolge des Interesses, welches daher die genauere Kenntnis des Verhaltens von c_p , c_v und c_p/c_v auch in der Tat verdient, liegen über den Gegenstand eine sehr große Reihe von Arbeiten vor, die indessen noch lange nicht genügen, um ein vollständiges Bild über das Verhalten dieser Größen geben zu können. Die grundlegenden Versuche verdanken wir Regnault, der für Luft, Wasserstoff, Kohlensäure und mehrere andere Gase und Dämpfe zunächst die spezifische Wärme bei konstantem Druck in Temperaturgrenzen bis zu 200° , dann auch unter Anwendung von Drucken bis zu 12 Atm. bestimmte. Er schloß aus seinen Beobachtungen, daß die spezifische Wärme bei konstantem Druck der sogenannten permanenten Gase merklich unabhängig von Druck und Temperatur sei, während die leichter kompressiblen Gase einen Unterschied in dieser Beziehung bemerken ließen. Diese Resultate sind in guter Übereinstimmung mit den aus der Thermodynamik folgenden für alle homogenen Körper geltenden Gleichungen:

$$(1) \quad c_p - c_v = \vartheta \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right)_p$$

und

$$(2) \quad \left(\frac{\partial c_p}{\partial p} \right)_\vartheta = - \vartheta \left(\frac{\partial^2 v}{\partial \vartheta^2} \right)_p,$$

worin ϑ die absolute Temperatur, p den Druck, v das spezifische Volumen und die Indizes die bei der Differentiation konstant gehaltenen Größen bedeuten. Für ideale Gase fordert die Thermodynamik c_p und c_v als konstante Größen, andererseits sagen diese Gleichungen aus, daß eine Abhängigkeit der Größen c_p und c_v von Druck und Temperatur hervortreten wird bei solchen Gasen, deren Zustandsgleichung nicht mehr die einfache Form des Boyle-Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetzes, sondern etwa die der van der Waalschen Gleichung hat. Die Tatsachen lehren, daß im allgemeinen sehr stark veränderte Bedingungen zugrunde gelegt werden müssen, um

mit Sicherheit Abhängigkeiten der Größen c_p und c_v von Druck und Temperatur bei permanenten Gasen konstatieren zu können. Die damit verknüpften Schwierigkeiten sind der Grund, daß auch erst in dem letzten Jahrzehnt des vorigen Jahrhunderts wesentliche Fortschritte in der Bestimmung der Abhängigkeit der genannten Größen von Druck und Temperatur gemacht wurden. Linde¹⁾ bestätigte 1896 zunächst das Thomson-Joulesche Gesetz, daß $\Delta \theta = (\alpha/\theta^2) \Delta p$ sei, worin α eine dem betreffenden Gas zukommende Konstante ist, in weiten Grenzen von Temperatur und Druck, und wies nach, daß c_p mit wachsendem p zunehmen müsse. Wenig früher war J. Joly²⁾ schon durch beachtenswerte Versuche zu dem Resultat gekommen, daß c_p für Luft und Kohlensäure (besonders für letztere) mit der Dichte zunimmt, für Wasserstoff dagegen abnimmt. Amagat³⁾ stellte fest durch Versuche mit Drucken bis zu 1000 Atm. zwischen den Temperaturen 0° und 260°, daß c_p bei Kohlensäure mit wachsendem Druck um so schneller wächst, je tiefer die Temperatur ist, bis zu einem Maximum bei einem Druck, der um so höher ist, je höher die Temperatur. Gleiche Gesetze gelten sowohl nach Amagats als nach Lussanas⁴⁾ Bestimmungen für Luft und andere Gase.

Zum großen Teil sind diese Resultate gewonnen aus direkter Beobachtung der Größe c_p , teils, wie von Amagat, auch aus Berechnung mit Hilfe der genannten Gleichungen der Thermodynamik und Zugrundelegung der beobachteten Spannungs- und Ausdehnungskoeffizienten. Auf die zuletzt genannte Weise verfuhr auch Witkowski⁵⁾ bei seiner Bestimmung der Abhängigkeit der Größe c_p und c_v von Druck und Temperatur in den Grenzen bis etwa 70 Atm. und -140° für atmosphärische Luft. Später bestimmte er⁶⁾ experimentell

1) F. Linde, Wied. Ann. 57. p. 328. 1896.

2) J. Joly, Proc. Roy. Soc. 41. p. 352. 1886; Phil. Trans. 182 A. p. 73. 1892; 185. p. 948. 1894.

3) E. H. Amagat, Compt. rend. 121. p. 863—866. 1895; 122. p. 66 bis 70. 1896; Journ. d. Phys. (3) 5. p. 114—123. 1896.

4) S. Lussana, Il Nuovo Cimento (3) 36; (4) 1, 3, 6, 6. 1894 bis 1898.

5) M. Witkowski, Journ. d. Phys. (3) 5. p. 128—132. 1896.

6) M. Witkowski, Anz. d. Akad. in Krakau, p. 138. 1899.

mit Benutzung der Kundtschen Methode der Staubfiguren die Abhängigkeit des Verhältnisses c_p/c_v vom Druck bei den Temperaturen 0° und -78° .

Um einen Beitrag zu dieser in praktischer wie theoretischer Beziehung so hochwichtigen Frage zu liefern, wurden im Wintersemester 1900 von Hrn. Geheimrat Röntgen Arbeiten zur Bestimmung der Abhängigkeit der Größen c_p und c_p/c_v von Druck und Temperatur angeregt, zunächst auf seine Veranlassung die Bestimmung der Größe c_p/c_v des Stickstoffs bei 0° und 100° sowie bei der Temperatur der flüssigen Luft unter Atmosphärendruck durch Hrn. Charl. M. Smith in Angriff genommen¹⁾ und im vergangenen Jahre die vorliegende Arbeit „Über die Abhängigkeit des Verhältnisses c_p/c_v der spezifischen Wärmen des Stickstoffs vom Druck bei der Temperatur der flüssigen Luft“ von mir in dem physikalischen Institut der Universität München ausgeführt.

Methode der Untersuchung.

Die Methode, welche in dieser Arbeit zur Bestimmung des Verhältnisses $k = c_p/c_v$ diente, ist die Ableitung dieser Größe aus der Schallgeschwindigkeit mit Benutzung der Zustandsgleichung des Gases für die bei der Untersuchung in Betracht kommenden verschiedenen Drucke und die Temperatur der flüssigen Luft. Die Schallgeschwindigkeit wurde in Röhren bestimmt durch Vergleich der Wellenlängen eines und desselben Tones unter gewöhnlichen und unter dem Ziel der Arbeit entsprechend veränderten Bedingungen. Zu dem Ende wurde nach Kundts Vorgang ein im zweiten Knotenpunkt eingeklemmter Stab durch Anreiben in Longitudinalschwingungen versetzt, welche durch die Enden des Stabes an das Gas übertragen wurden, das sich in weiten über die Enden des tönenden Stabes geschobenen Glasröhren befand. In dem einen Glasrohr befand sich das Gas unter Atmosphärendruck und Zimmertemperatur, in dem anderen, welches ich zum Unterschied von dem ersteren, dem Kontrollrohr, das Untersuchungsrohr nennen will, unter verschiedenen Drucken und der Temperatur der flüssigen Luft.

1) Über diese Versuche soll anderwärts berichtet werden.

Die Schallgeschwindigkeit u in irgend einem homogenen Medium ist gegeben durch die Gleichung:

$$u^2 = -v^2 \frac{dp}{dv};$$

im Falle eines idealen Gases haben wir zur Bestimmung von dp/dv die Beziehung $p v^k = \text{konst.}$ zu benutzen, so daß $u^2 = k \cdot p \cdot v$ wird, ein Wert, der zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit im Kontrollrohr dienen wird. Zur Bestimmung derselben im Untersuchungsrohr müssen wir dagegen dp/dv berechnen aus der für die vorliegende Bedingung geltenden Beziehung zwischen Temperatur, Druck und Dichte, welche sich zufolge der mit Bestelmeyer gemeinsam ausgeführten Untersuchung: „Über die Dichte des Stickstoffs und deren Abhängigkeit vom Druck bei der Temperatur der flüssigen Luft“¹⁾ in Form der empirischen Gleichung darstellen läßt:

$$(3) \quad p v = h_1 \vartheta + (h_2 + h_3 \vartheta) p,$$

worin h_1, h_2, h_3 konstante Größen sind.

Unabhängig von jeder Zustandsgleichung gilt nun die Beziehung:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta = k \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_p.$$

Wir haben also aus (3) $(\partial p / \partial v)_\vartheta$ zu bilden und dies in $(\partial p / \partial v)_p$ einzusetzen, woraus sich die Schallgeschwindigkeit ergibt:

$$(4) \quad u^2 = k \frac{p^2 v^2}{h_1 \vartheta} = k p v \frac{v}{v - (h_2 + h_3 \vartheta)}.$$

Außerdem ist aber $u = 2 \lambda n$, wenn λ die halbe Wellenlänge im Gase, n die Schwingungszahl des benutzten Tones bedeutet. Für das Kontrollrohr gilt daher:

$$(5) \quad n_1^2 = \frac{k_1 p_1 v_1}{4 \lambda_1^2}$$

und für das Untersuchungsrohr:

$$(6) \quad n^2 = \frac{k^2 p^2 v^2}{4 \lambda^2 h_1 \vartheta}.$$

Nun ist $p_1 v_1 = 76(1 + \alpha t)$, indem wir den Druck auf Zentimeter Quecksilber, das Volumen auf das des Stickstoffs

1) A. Bestelmeyer u. S. Valentiner, Ann. d. Phys. 15. p. 61. 1904.

bei 0° und 76 cm Quecksilber beziehen, da die in der genannten Arbeit berechneten Konstanten h_1, h_2, h_3 der Gleichung (3) ebenfalls auf diese Einheiten bezogen sind; α bedeutet den Ausdehnungskoeffizienten des Stickstoffs zwischen 0° und 100° , und t die von 0° an gezählte Temperatur des Gases im Kontrollrohr. Da die Schallwellen im Kontroll- und Untersuchungsrohr von einem und demselben Ton herrühren, d. h. $n = n_1$ ist, so folgt:

$$(7) \quad \frac{k}{k_1} = \left(\frac{\lambda}{\lambda_1} \right)^2 76 \cdot (1 + \alpha t) \frac{h_1}{p^2 v^2}.$$

Diese Formel ist der Berechnung der Beobachtungen zugrunde gelegt.

Beschreibung des Apparates.

Für die vorliegende Untersuchung konnte ich mich eines im Institut zum größten Teil schon vorhandenen Apparates bedienen; derselbe war nach den Angaben von Hrn. Geheimrat Röntgen für Messungen der Größe c_p/c_v in Gasen bei verschiedenen Temperaturen und Drucken hergestellt worden und folgendermaßen eingerichtet.

Der tongebende Stab — ein Glasrohr von ca. 1 m Länge und 16 mm Durchmesser, an dessen beiden Enden zur besseren Übertragung der Schwingungen an das Gas pufferähnliche, aus der Fig. 1 a ersichtliche Erweiterungen von ca. 25 mm Durchmesser angeblasen waren — war in den beiden seinen zweiten Oberton bestimmenden Knotenpunkten auf der rechten vertikalen Planke eines vertikal aufgehängten Holzrahmens befestigt, dessen Dimensionen 100 cm : 90 cm mit einer Plankenbreite von 12 cm waren. Zum Zwecke der Befestigung dienten Messinghülsen von der aus Fig. 2 ersichtlichen Form; der Durchmesser der Öffnung a war wenig größer als der Durchmesser des tönenden Rohres, so daß die Hülsen vor dem Anblasen der Erweiterungen an den Enden des Rohres darüber geschoben und später an den Knotenpunkten mit Siegelack angekittet werden konnten. Der Teil b hatte eine solche Weite, daß das Ende des Schallrohres, welches über das tönende Rohr geschoben wurde, mit geringem Spielraum hineinpaßte und entweder ebenfalls mit Siegelack eingekittet werden konnte, wie es bei dem Untersuchungsrohr geschah, oder durch Gummi-

verschluß mit der Hülse luftdicht verbunden war, wie es bei dem Kontrollrohr angewandt wurde, um einen für die Untersuchung unter Umständen sehr nachteiligen Bruch eines Glas- teiles eher vermeiden zu können. Es war darauf geachtet

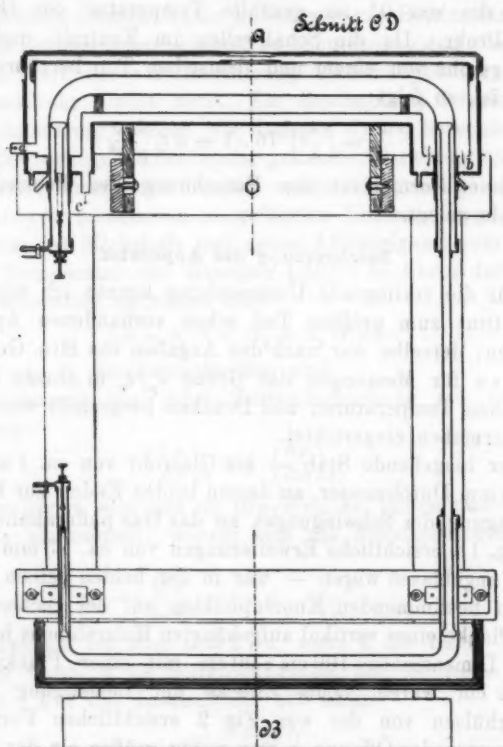


Fig. 1a.

worden, daß die Messinghülsen möglichst genau in den Knoten- punkten des tönenden Rohres festgekittet wurden¹⁾, so daß eine Übertragung der schwingenden Bewegung an das fest-

1) Die Knotenpunkte waren in der Weise gut zu bestimmen, daß eine erheblich größere Belastung der als Knotenpunkte erkannten Stellen die Intensität des Tones nicht veränderte.

es bei
Inter-
Glas-
achte

gekittete Untersuchungsrohr nicht stattfand. Kundt selbst wies schon auf den darin begründeten Nachteil einer starren Verbindung zwischen tönendem Rohr und Untersuchungsrohr hin und benutzte daher stets Gummiverbindungen. Um eine Verunreinigung des Stickstoffs durch dauernde Berührung mit

Schnitt A B

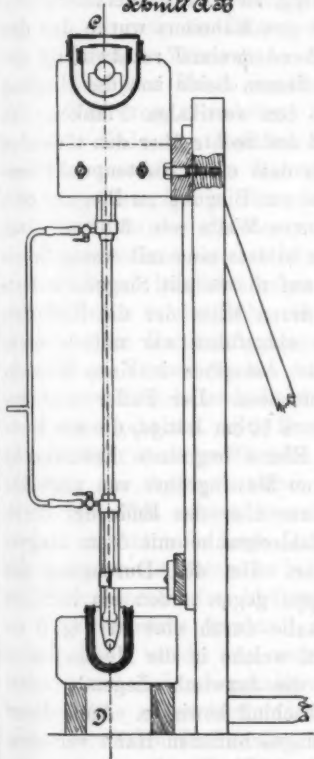


Fig. 1b.

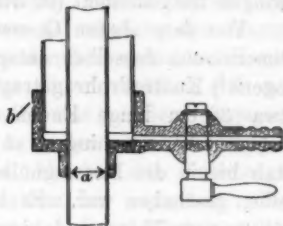


Fig. 2.

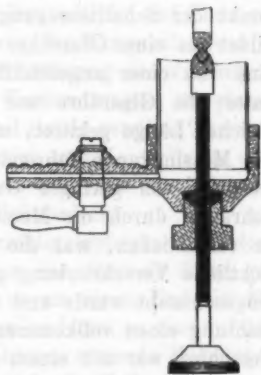


Fig. 3.

noten-
daß
fest-
n, daß
Stellen

Gummi zu vermeiden, wurde soviel wie möglich von Gummiverbindungen in vorliegender Untersuchung Abstand genommen, auch war es für die Versuche, bei denen im Untersuchungsrohr nicht Atmosphärendruck herrschte, von vornherein geraten, dieselben bei der Verbindung von tönendem Rohr und Unter-

suchungsrohr auszuschließen. Zum Einleiten des Stickstoffs in die Schallröhren waren die Messinghülsen mit konisch gut geschliffenen, nur mit dampffreiem Fett gedichteten Hähnen versehen. Die Messinghülsen wurden an wagerecht aus dem Rahmen heraustretenden kräftigen Holzstützen mit Schraubzwingen festgeklemt (in den Figg. 1 a u. b fortgelassen).

Von dem oberen Querstück des Rahmens wurde das den Dimensionen desselben entsprechend zweimal rechtwinklig gebogene¹⁾ Kontrollrohr getragen, dessen beide von der Biegung etwa 30 cm lange Enden an den vertikalen Planken des Rahmens herunterhingen, so daß das rechte über den tönenden Stab bis in die Messinghülse an dem einen Knotenpunkt desselben geschoben war. Es hatte von Biegung zu Biegung eine Länge von 79 cm und eine innere Weite von 3,3 cm. Den Verschuß des linken Rohrendes bildete eine mit wenig Spielraum über dasselbe passende, auf dieses mit Siegelack festgekittete Messingkappe, durch deren Mitte der die Reflexion des Schalles bewirkende Puffer eingeführt war mittels einer Stahlschraube, die es ermöglichte, denselben in einen Knotenpunkt der Schallbewegung einzustellen. Der Puffer war gebildet aus einer Glasröhre von etwa 10 cm Länge, die am Ende eine von einer angeschliffenen Ebene begrenzte Erweiterung hatte; die Glasröhre war in eine Messingröhre von ungefähr gleicher Länge gekittet, und diese über das Ende der durch die Messingkappe führenden Stahlschraube mit 5 cm langem Gewinde von geringer Ganghöhe. Um den Durchgang der Schraube durch die Messingkappe gegen außen hin luftdicht zu verschließen, war die Schraube durch eine in Fig. 3 ersichtliche Verschraubung geführt, welche in die Messingkappe eingeschraubt wurde und durch die dazwischenliegende Lederdichtung einen vollkommenen Abschluß bewirkte. Auch dieser Verschuß war mit einem gut eingeschliffenen Hahn versehen. — An dem entsprechenden Ende des Untersuchungsrohres war eine ebenso eingerichtete Messingkappe angebracht. — Um das Kontrollrohr längere Zeit auf konstanter Temperatur erhalten

1) Diese Form war besonders deshalb sehr empfehlenswert, um Temperaturverschiedenheiten und dadurch entstehende Gasströmungen in dem Teil des Rohres, in welchem die Staubfiguren erzeugt wurden, möglichst zu vermeiden.

und auch Siedetemperatur des Wassers anwenden zu können, war dasselbe nicht direkt auf dem Holz des Rahmens befestigt, sondern saß in einem doppelwandigen mit Filz umwickelten Gefäß aus verzinntem Kupfer, deren obere Wandungen durch gut schließende Deckel aus gleichem Material mit Glimmerfenster für Thermometerbeobachtungen ersetzt waren (vgl. Fig. 1a). Durch die Öffnung *a* war es möglich, den Dampf von kochendem Wasser aus einem daneben stehenden Kessel in den innersten Raum des Gefäßes, durch welchen sich das Kontrollrohr zog, einzuleiten; derselbe trat aus dem entgegengesetzten Ende des Gefäßes bei *b* in den von der Doppelwandung umschlossenen Raum und nahe bei dem Zuleitungsrohr des Dampfes in den Außenraum bei *c* zurück. Der innerste Raum des Gefäßes war an den Durchführungsstellen des Kontrollrohres, welches von oben eingesetzt werden konnte, durch Gummi luftdicht gegen außen abgeschlossen. Durch zwei hölzerne in der Höhe regulierbare Halter wurde das Gefäß von dem Rahmen getragen. Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen, bei denen sich das Untersuchungsrohr in flüssiger Luft befand, wurde das Kontrollrohr auf Zimmertemperatur gehalten. Zur Bestimmung der Temperatur wurde auf das Rohr mehrere Stunden vor Ausführung des Versuches, nachdem am Apparat selbst alle Vorbereitungen zu einem solchen getroffen waren, ein in fünftel Grade geteiltes Thermometer in horizontaler Lage festgebunden und Kontrollrohr und Thermometer mit Putzwolle bis auf einen kleinen zur Ablesung des Thermometers frei bleibenden Teil bedeckt.

Das ebenfalls zweimal rechtwinklig gebogene¹⁾ Untersuchungsrohr wurde von unten über das tönende Rohr geschoben und dadurch gehalten, daß es am einen Ende in die Messinghülse eingekittet und mit dem anderen an eine auf der linken vertikalen Planke des Holzrahmens sitzende Holzstütze festgeklemmt war. Zur Sicherheit wurde das Rohr etwa 10 cm unterhalb der Kittung in die Messinghülse noch von einer zweiten Holzstütze gefaßt. Zu Untersuchungsrohren dienten nacheinander drei verschiedene Röhren von ähnlichen Dimensionen, indem das erste mit einer inneren Weite von 1,33 cm

1) Vgl. die Anm. 1 auf p. 82.

nach wenigen Versuchen in flüssiger Luft zersprang; das zweite Rohr mit einer inneren Weite von 1,75 cm diente zu den meisten der im folgenden beschriebenen Versuche; ein drittes Rohr mit einer inneren Weite von 1,98 cm wurde noch zur Untersuchung herangezogen, da zwischen den aus den Vorversuchen mittels des Rohres I gewonnenen Resultaten und den aus Rohr II abgeleiteten eine nicht ganz aufgeklärte Differenz bestand, worüber im Anhang berichtet wird; die mit Rohr III erhaltenen Resultate stimmen indessen mit den unter Verwendung des zweiten Rohres gewonnenen gut überein. Der horizontale Teil des Untersuchungsrohres von Biegung zu Biegung war ca. 75 cm lang. Auf der rechten Seite erweiterte sich das Rohr von der Biegungsstelle an zu einer inneren Weite von ca. 3 cm, um bequem über die Erweiterung am Ende des tönenden Rohres geschoben werden zu können. Es war darauf geachtet worden, daß der Übergang zu der Erweiterung ein möglichst gleichmäßiger war, wie auch die Biegungen beider Röhren möglichst regelmäßige Krümmung besaßen, um nicht durch eventuelle schärfere Ecken und Kanten Anlaß zu unerwünschten Reflexionen des Schalles zu geben.¹⁾

Zur Herstellung der tiefen Temperatur, bei welcher die Wellen im Untersuchungsrohr hervorgerufen werden sollten, konnte von unten her gegen dasselbe ein Blechgefäß, in welchem sich die flüssige Luft befand, herangebracht werden, so daß der horizontale Teil des Untersuchungsrohres sich ganz in flüssiger Luft befand und etwa 2 cm von derselben überdeckt wurde. Das Gefäß bestand, wie in dem Vertikalschnitt in Fig. 1a zu sehen ist, aus drei ineinander gesetzten Wannen von verzinnem Eisenblech, von denen die innerste 89 cm lang, ca. 10 cm hoch, 5,3 cm breit war; die drei Wannen waren voneinander durch Flanelllagen vollkommen getrennt. Während des Versuches wurde, um das Verdampfen der flüssigen Luft nach Möglichkeit zu verringern, das Gefäß mit dicken Lagen von Putzwolle zugedeckt. Das Gefäß bewährte sich für diese

1) Es scheinen derartige Reflexionen die Veranlassung gewesen zu sein, daß es bei einem Untersuchungsrohr von ähnlichen Dimensionen als die später von mir verwandten, aber unregelmäßiger Übergangsstelle, welches ich bei den Vorversuchen verwenden wollte, nicht möglich war, gleichmäßige Figuren zu erzielen.

Zwecke befriedigend; nach beendetem Eingießen der Luft verdampfte bei ruhigem Stehen in $\frac{1}{2}$ Stunde eine Schicht von etwa $2-2\frac{1}{2}$ cm flüssiger Luft. Sehr viel flüssige Luft ging dagegen verloren durch Verdampfen beim Eingießen derselben in das Gefäß und vor allem beim Eintauchen des Untersuchungsrohres und des noch näher zu beschreibenden Widerstandsthermometers, eine Handlung, welche, um nicht Gefahr laufen zu müssen, dieselben durch die plötzlich angelegte Kälte zu zertrümmern, sehr langsam vorgenommen werden mußte. Um einen Versuch ausführen zu können, bedurfte es eines Vorrates von 5—6 Liter flüssiger Luft, von denen ich allerdings durch Zurückgießen der am Ende eines Versuches noch vorhandenen flüssigen Luft in ein Weinhold'sches Gefäß ungefähr 1 bis $1\frac{1}{2}$ Liter für den nächsten Versuch retten konnte. Das Untersuchungsrohr befand sich 25—30 Min. lang in flüssiger Luft, bevor die Schallwellen erregt wurden. Die Temperatur derselben wurde mit Hilfe eines neben dem Schallrohr in der flüssigen Luft liegenden Platinwiderstandsthermometers gemessen (vgl. unten).

Die Röhren wurden vor der Verwendung zunächst mechanisch gereinigt und mit Salzsäure und Messingfeilspänen geschüttelt, um die zum Teil sehr fest an der Glaswand haftenden Kieselsäurereste von den Vorversuchen loszureißen, dann mit Ätzkali, Salpetersäure, gewöhnlichem Wasser, destilliertem Wasser durchgespült, danach mittels Durchsaugens trockener Luft unter Erwärmen der Wandung getrocknet; nachdem jede sichtbare Feuchtigkeit verschwunden war, wurde noch mehrere Stunden lang trockene, warme Luft durchgesaugt, da es eine Vorbedingung zum Gelingen der Versuche ist, jede Spur von Feuchtigkeit aus den Schallröhren entfernt zu haben.

Die zur Bildung der Staubfiguren verwandte amorphe Kieselsäure — die allerdings gegen das häufig gebrauchte Lycopodium den Nachteil hat, daß sie viel schwerer ist, und wie schon Kundt nachwies, einen stärkeren Einfluß auf die Schallgeschwindigkeit in Röhren zeigt, dagegen aber den großen Vorteil aufweist, durch Ausglühen von fremden Gasen und Stoffen befreit werden zu können, — wurde mehrere Stunden lang in einem kleinen Tongefäß mittels Bunsenflamme ausgeglüht und in noch ziemlich heißem Zustand durch ein fein-

maschiges, vorher durch die Flamme gezogenes Drahtnetz in die getrockneten Röhren hineingesiebt. Im Kontrollrohr und im ersten Untersuchungsrohr wurde die Menge nicht bestimmt, im zweiten und dritten Untersuchungsrohr ungefähr 0,1 g Kieselsäure verwendet. Nach dem darauf erfolgten Verkitten des Apparates wurden die Röhren noch mehrmals unter Erwärmen luftleer gepumpt und mit trockener Luft bez. mit dem zur Untersuchung dienenden Stickstoff gefüllt.

Um die horizontalen Teile der Röhren behufs gleichmäßiger Verteilung des Pulvers trotz ihrer festen Verbindung mit dem Rahmen gegen die Horizontale neigen zu können, war der ganze Rahmen auf der Tischplatte eines großen Tisches um einen unter dem Kontrollrohr gelegenen Punkt drehbar befestigt; der Tisch war mit zwei Füßen gegen die Wand gelehnt, so daß seine Platte vertikal auf dem Zimmerboden stand. Um den Drehpunkt konnte der Rahmen weit genug gedreht werden, um das Pulver in den Röhren durch Klopfen mit einem Holzstöckchen verteilen zu können; während des Versuches selbst war der Rahmen mit einer Schraubzwinge an die Tischplatte festgeklemmt. Um die Tischkante wurde der Tisch mit dem ganzen Apparat geneigt, um das in gleichmäßig enger Linie an der tiefsten Stelle der Röhre liegende Pulver durch Klopfen heben zu können. Beim Anstreichen des tönenden Rohres blieb das Pulver nur an den Knotenpunkten der Schallwellen liegen, die zur Messung der halben Wellenlänge dienten.

Für die Ablesung der Wellenlängen war folgende Einrichtung getroffen. Nach Beendigung des Versuches wurde ein Messingmaßstab mit Silberteilung mittels zweier Messingklammern an den Schallröhren befestigt; der Maßstab lief merklich parallel in etwa 0,2 cm Abstand von der Wandfläche des Rohres, welches keine merklichen Abweichungen von einer geraden Linie zeigte. Ein 6 cm breites Messingblech, welches der Krümmung des Rohres entsprechend gebogen war, konnte längs der unteren Seite des Rohres verschoben werden, so daß es mit einem Index auf dem Maßstab ruhte. Dieses Messingblech war geschwärzt und in der Mitte mit einem weißen Strich versehen, welcher auf die Knotenpunkte der Wellen eingestellt war, während am Index abgelesen wurde.

Durch Spiegelung des weißen Striches an der Glaswand konnte vollkommen parallaxenfrei eingestellt werden.

Bevor ich zur Beschreibung der Hilfsapparate übergehe, ist noch ein Wort über die Einstellung der die Reflexion des Schalles bewirkenden Puffer in den Schallröhren auf gute Resonanz zu sagen. Sowohl die Enden des tönenden Rohres, wie auch die Enden der reflektierenden Puffer waren von der Mittellinie des horizontalen Teiles der Schallröhren 4—5 cm entfernt und wurden während der Versuche mit einem und demselben Untersuchungsrohr, von Vorversuchen natürlich abgesehen, nicht verändert. Es mag auf den ersten Blick verwundern, daß dieselbe Einstellung trotz der verschiedenen Bedingungen, die sehr verschieden lange Wellen entstehen ließen, immer beibehalten werden konnte, während man gewöhnlich durch Wiederholung der Versuche unter Veränderung der Lage der reflektierenden Ebene die günstigste Einstellung aufsucht. Dem ist folgendes zu erwidern. Die Wiederholung eines Versuches unter vollständig gleichen Bedingungen war höchstens durch Zufall zu erreichen, indem die Temperatur der benutzten flüssigen Luft sehr verschieden sein konnte und vor allem das Stück, welches sich zwischen dem auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlten Teil des Stickstoffs und der erregenden bez. reflektierenden Ebene befand, je nach der nie ganz genau abmessbaren, verschiedenen Höhe der flüssigen Luft in dem Blechgefäß eine unkontrollierbar verschiedene Temperatur haben konnte. Eine möglichst gute Einstellung der reflektierenden Ebenen durch Wiederholung des Versuches aufsuchen zu wollen, war daher schlechterdings unmöglich. Da ich nun bei der einmal gewählten Einstellung gleichmäßig ausgebildete Wellen längs des ganzen Schallrohres bekommen hatte, ein Zeichen, daß eine eventuell noch vorhandene Bewegungsübertragung des tönenden Rohres nicht störenden Einfluß hatte, so ließ ich bei allen Versuchen die gleiche Einstellung. Die Unmöglichkeit, die Einstellung mit Hoffnung auf Erfolg für jeden einzelnen Versuch verändern zu können, brachte natürlich den Nachteil mit sich, nicht bei allen Versuchen gleich gut ausgebildete Wellen zu erhalten. Die Kostspieligkeit und Umständlichkeit eines jeden Versuches machte es indessen notwendig, auch noch Wellen von geringerer Schärfe

abzulesen und auch solche Versuche mit zur Berechnung des Gesamtergebnisses heranzuziehen. Im allgemeinen entstehen die Wellen bei tiefen Temperaturen glücklicherweise wegen der größeren Dichte, wie zu erwarten ist, leichter und besser als bei gewöhnlicher Temperatur.

Der bei der Untersuchung verwandte chemische Stickstoff wurde dargestellt durch gelindes Erwärmen einer Lösung von 10 Gewichtsteilen Natriumnitrit, 10 Gewichtsteilen Ammoniumnitrat, 10 Gewichtsteilen Kaliumdichromat in 90 Gewichtsteilen Wasser. Er wurde gereinigt, indem er durch Waschflaschen mit 1.) 6 proz. Kaliumpermanganatlösung, 2.) 33 proz. Eisensulfatlösung, 3.) Kalilauge und 4.) konzentrierter Schwefelsäure hindurchgeleitet wurde. Um die verbrauchte Lösung im Entwicklungsapparat durch neue ersetzen zu können, ohne Luft von außen in das Gefäß eintreten zu lassen, war in dasselbe ein fast bis auf den Boden reichendes, mit Hahn versehenes Rohr eingeführt; durch den Druck des Gases nach Abschließen des zwischen den Waschflaschen und dem Entwicklungsgefäß befindlichen Hahnes wurde die Lösung herausgedrückt. Die Waschflaschen waren untereinander und mit dem Untersuchungsapparat durch Siegellackkittungen und Verblasungsstellen verbunden, Gummi war von der Waschflasche mit Kaliumpermanganatlösung an vermieden mit Ausnahme eines kleinen gleich zu erwähnenden Stückes. Die Zuleitung des gereinigten Stickstoffs in die Schallröhren geschah durch eine Kundtsche Glasfeder, die in ein T-Stück endete, dessen symmetrische Enden zu den Hähnen in den auf dem tönenden Rohr aufsitzenden Messinghülsen führten. Hier war eine starre Verbindung nicht gut zu machen, da sie beim Anstreichen zu leicht einen Bruch zur Folge gehabt hätte; es wurden daher die beiden Hähne mit den bis dicht an sie anliegenden Glasrohren mit Druckschlauchstücken verbunden und diese mit Wachskolophoniumkitt überstrichen. Vor jedem neuen Versuch mußte, um das Pulver durch Neigen des Apparates gleichmäßig verteilen zu können, die Verbindung mit dem Stickstoffapparat gelöst werden; es geschah dies an einer Kittungsstelle zwischen dem T-Stück und der Kundtschen Feder; um dabei ein Eindringen von atmosphärischer Luft zu vermeiden, wurden die Hähne an den Schallrohren geschlossen gehalten und nach Beendigung der

Operation durch einen zwischen Kundtscher Feder und Schwefelsäure angebrachten Dreiweghahn, dessen eine Öffnung mit einer Pumpe in Verbindung stand, das ganze Verbindungsstück mindestens zweimal ausgepumpt und mit reinem Stickstoff gefüllt. Zum Schutz gegen Feuchtigkeit war zwischen der jedesmal zu öffnenden Kittungsstelle und dem T-Stück an letzteres ein Chlorcalciumrohr angeblasen. Zum Messen des Druckes im Untersuchungsrohr diente ein U-förmig gebogenes Quecksilbermanometer, dessen einer Schenkel unter Atmosphärendruck stand; es war mittels Dreiweghahnes in die Kundtsche Feder eingeschlossen. Zur Herstellung des bei der Untersuchung verwendeten Überdruckes wurde die lebhaft Gasentwicklung selbst benutzt, indem das nach außen führende Rohr des Entwicklungsgefäßes abgeschlossen wurde. Der ganze Apparat war zu dem Ende vorher auf zwei Atmosphären Überdruck geprüft worden. Zur Kontrolle über den normalen Gang der Gasentwicklung war direkt hinter dem Entwicklungsgefäß ein zweites Quecksilbermanometer eingeschaltet.

Vor Beginn der Untersuchung wurden die Schallröhren mehrmals luftleer gepumpt und mit reinem Stickstoff gefüllt, und danach noch eine reichliche Menge Stickstoff durchgeleitet.

Die Temperaturmessung mittels Platinwiderstandsthermometers wurde in folgender Weise vorgenommen. Das Thermometer bestand aus zwei gleichen hintereinander geschalteten Widerständen, die gebildet waren aus je einem etwa 2 m langen, 0,05 mm dicken Platindraht¹⁾, der auf ein etwa 10 cm langes, 0,6 cm dickes Glasrohr mit eingezttem Gewinde gewickelt und mit den Enden an etwa 2 cm lange, auf die Enden des Glasrohres gekittete Messinghülsen gelötet war. Die Widerstände wurden untereinander durch ein ungefähr 15 cm langes Messingstück, welches in die in der Längsrichtung ein Gewinde tragenden Messinghülsen eingeschraubt wurde, und mit den 1,45 mm² starken Zuleitungsdrähten durch Verschraubung an den entgegengesetzten Enden der Messinghülsen verbunden. Das Widerstandsthermometer stützte sich mittels der Zuleitungsdrähte auf die Befestigungen des Untersuchungsrohres am Rahmen und

1) Von Herkäs (Hanau) als „chemisch rein“ bezogen.

hatte bei den Versuchen in der flüssigen Luft eine zu dem Schallrohr parallele Lage. Da es aus zwei hintereinander geschalteten Teilen bestand, wurde durch die Widerstandsänderung die mittlere Temperatur von zwei entfernt gelegenen Strecken des Bades gemessen, wie ja auch für die Berechnung der Wellenlängen die mittlere Temperatur des ganzen Schallrohres in Betracht kam. Die von Holborn angegebene Vorsichtsmaßregel des Ausglühens vor und nach der Wickelung des Platindrahtes kam in Anwendung.

Zur Bestimmung des Widerstandes wurde die Wheatstonesche Brückenmethode benutzt. Als Brücke diente ein ungefähr 12 m langer, 0,75 mm dicker Manganindraht, dessen mittlerer Meter über eine gewöhnliche mit Millimeterskala versehene Wheatstonesche Brücke gespannt war; die beiderseits übrigbleibenden Stücke waren aufgewickelt und unter der Brücke befestigt. In den vierten Zweig der Brückenschaltung wurde ein Rheostat von Edelman eingeschaltet. Als Galvanometer diente ein von Siemens & Halske bezogenes Deprezd'Arsonvalgalvanometer mit magnetischem Nebenschluß mit Vertikalaufstellung und objektiver Ablesung unter Benutzung eines Vorschaltwiderstandes von $10000\ \Omega$, wobei dasselbe eine Empfindlichkeit von 1 Skt. = $0,6 \cdot 10^{-9}$ Amp. hatte. Die Stromquelle bildete ein Akkumulator.

Hilfsuntersuchungen und Korrekturen.

Die Vergleichung des für die Messung der Wellenlängen dienenden Maßstabes mit dem Normalmaßstab des Instituts ergab bei $14,0^{\circ}\text{C}$. eine genügende Übereinstimmung, indem die Abweichungen auf Strecken von je 10 cm in den Ablesungsfehlern ($\pm 0,01$ mm) lagen, abgesehen von der Strecke 0—10 cm, welche um 0,08 mm länger ist als 10 cm des Normalmaßstabes und von dem zwischen 46,7 und 46,8 cm liegenden Millimeter, welcher durch einen bewußten Teilungsfehler bei der Anfertigung um 0,1 mm zu lang ist. Wegen des letzteren Fehlers wurde von den an dem Maßstab über 46,7 abgelesenen Werten 0,1 mm abgezogen. Von Anbringen der erstgenannten Korrektur wurde Abstand genommen, da es zweifelhaft erscheinen kann, ob man berechtigt ist, den Fehler gleichmäßig auf die 10 cm

zu verteilen; in diesem Fall käme die Korrektur nur in ganz seltenen Fällen in Betracht, indem nur ausnahmsweise unter der Zahl 4 des Maßstabes noch eine Ablesung gemacht wurde. Muß man aber annehmen, daß bei einer ganz bestimmten nicht aufgefundenen Stelle ein Fehler vorliegt, so ist eine Korrektur wegen der Unsicherheit der Lage anzubringen nicht möglich.

Die bei der Temperatur $(14,0^{\circ} + t)$ abgelesene mittlere Wellenlänge $\lambda^1)$ wurde wegen der Maßstabausdehnung um $0,000019 \cdot t \cdot \lambda$ vergrößert.

Außerdem wurde die abgelesene mittlere Wellenlänge λ wegen der erfolgten Glasrohrausdehnung, wenn der Unterschied zwischen der Temperatur beim Entstehen und der beim Ablesen der Wellen t° betrug, um $0,0000085 \cdot t \cdot \lambda$ verkleinert.²⁾

Der schon von Kundt beobachtete Einfluß der Wärmeleitung und Reibung des Gases im Rohr auf die Schallgeschwindigkeit, den teilweise Helmholtz³⁾ und vollständig Kirchhoff⁴⁾ mit Hilfe theoretischer Erwägungen zu bestimmen suchte, wurde so gut als möglich bei Berechnung des Resultates berücksichtigt. Wenn man für sehr enge Röhren auch einige durch die Erfahrung begründete Zweifel bezüglich der Richtigkeit der Kirchhoffschen Formel für diesen Einfluß hegen muß, so scheint sie sich bisher für weitere Röhren und hohe Töne recht gut bewährt zu haben. Bei Bestimmung der Schallgeschwindigkeit mit Hilfe der Kundtschen Methode der Staubfiguren muß man nun noch aus dem Grunde darauf be-

1) Dieselbe ist aus den Mittelwerten dreimaliger Ablesung der Wellen mit Ausnahme der ersten und letzten im Rohr mit Hilfe der Methode kleinster Quadrate berechnet.

2) Bei tiefen Temperaturen ist (vgl. M. W. Travers, G. Senter, A. Jaquerod, Proc. Roy. Soc. 70. p. 484. 1902) der Ausdehnungskoeffizient des Glases etwas kleiner; doch haben 15 Proz. Abweichung von obigem Wert auf das Endresultat noch keinen merklichen Einfluß; wegen der Unsicherheit des Koeffizienten und der Verschiedenheit desselben bei verschiedenen Glassorten wurde daher davon Abstand genommen, bei den tieferen Temperaturen einen anderen Ausdehnungskoeffizienten in Rechnung zu ziehen.

3) H. Helmholtz, Wiss. Abb. 1. p. 383.

4) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. 134. p. 177. 1868.

dacht sein, dieselbe an möglichst weiten Röhren vorzunehmen, da nach Kundts Beobachtungen¹⁾ — auch die von Müller²⁾ weisen darauf hin — der Einfluß des Pulvers, der ebenfalls verkürzend auf die Wellenlänge einwirkt, bei engeren Röhren wesentlich größer ist, als bei weiteren. Diese Erfahrungen beachtend wandte ich für die vorliegende Untersuchung möglichst weite Schallröhren an. Eine gewisse praktische Grenze in dieser Beziehung ist durch die Tatsache gegeben, daß regelmäßige Figuren bei Anwendung hoher Töne (d. h. im Verhältnis zur Rohrweite kurzer Wellen) in weiten Röhren nur schwer zu erzeugen sind. Es wurde daher als Kontrollrohr ein Rohr von 3,3 cm innerer Weite benutzt, als Untersuchungsrohr Röhren zwischen 1,75 und 2,0 cm, den halben Wellenlängen von ca. 3,4 bez. 1,8 cm entsprechend. Mit Berücksichtigung des Umstandes, daß die Reibung und Wärmeleitung bei der für die Wellen im Untersuchungsrohr angewandten tiefen Temperaturen etwa den dritten Teil ihres Wertes bei Zimmertemperatur annehmen, durfte ich auch von vornherein das Untersuchungsrohr enger wählen als das Kontrollrohr, um beiderseits eine Korrektur von gleicher Größenordnung zu erhalten. Bezüglich der angewandten Menge Kieselsäure ließ ich wenigstens die Vorsicht walten, dieselbe während der Untersuchung an einem und demselben Rohr nicht mit Willen zu verändern. Ob allerdings das bei den Versuchen immer stärkere Verstreutwerden des Pulvers im Glasrohr nicht eine Verminderung der die Wellenlänge beeinflussenden Pulvermenge bedeutete, war kaum zu sagen; denn andererseits wird dadurch die Glaswand wesentlich rauher, und wie nachgewiesen³⁾ wirkt auch dieser Umstand verzögernd auf die Schallgeschwindigkeit. In jedem Fall darf man indessen nach den Beobachtungen von Kundt annehmen, daß ein durch die Kieselsäure entstehender Fehler, zumal er sich im Kontroll- und Untersuchungsrohr bemerkbar machen muß, in Anbetracht der großen Rohrweite auf das Resultat nur geringen Einfluß hat.

1) A. Kundt, Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. zu Berlin 1867; Pogg. Ann. 135. p. 527. 1868.

2) J. Müller, Ann. d. Phys. 11. p. 331. 1903.

3) Vgl. A. Kundt, l. c. und J. Müller, l. c.

Die Kirchhoffsche Korrekutionsformel lautet:

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} \lambda = \lambda \left(1 + \frac{\gamma}{2r\sqrt{\pi n}} \right), \\ \gamma = \sqrt{\frac{1}{\rho}} \left\{ \sqrt{\eta} + \left(\sqrt{k} - \sqrt{\frac{1}{k}} \right) \sqrt{\frac{s}{c_v}} \right\}, \end{array} \right.$$

worin λ die Wellenlänge des benutzten Tones mit der Schwingungszahl n im freien Raum, λ die im Schallrohr mit dem Radius r cm, ρ die Dichte, η der Reibungs-, s der Wärmeleitungs-koeffizient des Gases bedeuten. s ersetzen wir durch $1,60 \cdot \eta \cdot c_v$ ¹⁾ und schreiben:

$$\gamma = \sqrt{\frac{\eta}{\rho}} \left\{ 1 + \left(\sqrt{k} - \sqrt{\frac{1}{k}} \right) \sqrt{1,6} \right\} = \sqrt{\frac{\eta}{\rho}} 1,43$$

mit Benutzung des Wertes $k = 1,405$. (Die Verwendung des von Schwarze²⁾ in naher Übereinstimmung mit Winkelmann und Müller für die Wärmeleitung der Luft gefundenen Wertes $s = 0,00005690 (1 + 0,00253 t)$ würde in: $s = \text{konst.} \cdot \eta \cdot c_v$ statt des gewählten konst. = 1,60 einen etwas höheren Wert ergeben, so daß

$$\gamma = \sqrt{\frac{\eta}{\rho}} 1,47$$

würde; diese Differenz hat natürlich auf das Resultat keinen Einfluß.) Als Reibungskoeffizienten des Stickstoffs verwende ich den Wert von Meyer:³⁾

$$\eta_0 = 167 \cdot 10^{-6}$$

und zur Berechnung von η_ϕ daraus die Sutherlandsche Formel:

$$\frac{\eta_\phi}{\eta_0} = \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^{1/2} \frac{1 + \frac{C}{\phi_0}}{1 + \frac{C}{\phi}},$$

worin ϕ_0 die absolute Temperatur des schmelzenden Eises bedeutet, mit der von Bestelmeyer⁴⁾ bestimmten Kon-

1) O. E. Meyer, Theorie der Gase. 2. Aufl. p. 283.

2) W. Schwarze, Ann. d. Phys. 11. p. 316 u. 324. 1903.

3) O. E. Meyer, l. c. p. 192.

4) A. Bestelmeyer, Ann. d. Phys. 13. p. 993. 1904.

stante $C = 110,6$. Bezüglich der Dichte des Stickstoffs wurde gesetzt:

$$\rho = 0,0012508^1) \left(\frac{1}{1 + \alpha t} \right) \frac{p}{76}, \quad \alpha = 0,003675^2)$$

bei Zimmertemperaturen. Die Dichte bei der Temperatur der flüssigen Luft wurde aus der von Bestelmeyer und mir abgeleiteten Gleichung:

$$\frac{p}{\rho} \cdot 0,0012508 = 0,27774 \vartheta - (0,03202 - 0,000253 \vartheta) \cdot p$$

bestimmt. Für die Schwingungszahl des benutzten Longitudinaltones wurde angenommen:

$$n = 5080.$$

Aus diesen Angaben berechnet sich:

$$\frac{\gamma}{2r\sqrt{\pi n}}$$

bei der mittleren Versuchstemperatur von 20° und dem mittleren Barometerstand von 72 cm Quecksilber für das Kontrollrohr ($2r = 3,3$ cm)

$$= 0,00137,$$

bei der mittleren Versuchstemperatur von -191° bei einem Druck von 15 cm für das Untersuchungsrohr II ($2r = 1,75$ cm) bez. III ($2r = 1,98$ cm)

$$= 0,00166 \text{ bez. } = 0,00147,$$

bei einem Druck von 107 cm

$$= 0,00061 \text{ bez. } = 0,00054.$$

Diese Zahlen zeigen den geringen Einfluß der Rohrweite in vorliegender Untersuchung. Die Korrektur wurde nachträglich an dem Resultat angebracht, indem der ohne die Korrektur nach Formel (7) berechnete Wert des Verhältnisses k/k_1 , wie aus Formel (7) und (8) zu ersehen ist, mit $(1 + \alpha_1/1 + \alpha_2)^3$ zu multiplizieren war, wenn α_1 die Korrektur $\gamma/2r\sqrt{\pi n}$ für das benutzte Untersuchungsrohr, α_2 die für das Kontrollrohr unter den angewandten Drucken und Temperaturen bedeutet. Auf den in der Weise korrigierten Wert k/k_1 bezieht sich die Kolumne „ k/k_1 korr.“ in der Tab. II.

Das die Temperatur des Kontrollrohres bestimmende Thermometer wurde mit einem von der Reichsanstalt geprüften

1) F. Kohlrausch, Lehrb. d. pr. Physik. p. 572.

2) l. c. p. 151.

verglichen, es war in dem in Betracht kommenden Intervall von 15—22° zu der abgelesenen Temperatur + 0,05° zu addieren. Als Ausdehnungskoeffizient des Stickstoffs bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck wurde angenommen

$$\alpha = 0,003675 \text{ (abs. Nullpunkt } 272,1^\circ).$$

Bezüglich der elektrischen Temperaturbestimmung ist folgendes zu sagen.

Der zur Abgleichung dienende Edelmannsche Rheostat im vierten Brückenweig wurde mit einem von der Reichsanstalt geprüften, von Siemens & Halske bezogenen Rheostaten verglichen; er befand sich mit diesem in guter Übereinstimmung, so daß eine Korrektur nicht angebracht werden mußte; außerdem wurden bei sämtlichen im folgenden beschriebenen Messungen stets dieselben Rheostatenspulen benutzt, so daß eine derartige Korrektur gar keinen Einfluß gehabt hätte. Der Widerstand der Zuleitung im Rheostatenweig betrug 0,012 Ω , der der Zuleitung zum Platinthermometer 0,078 Ω , so daß für den Widerstand des Platins gilt

$$x = \frac{(r + 0,012) \cdot a}{b} - 0,078,$$

wenn r den Nennwert des Rheostaten, a und b die Abschnitte der Brücke bezeichnen.

Die Brücke wurde mit dem von der Reichsanstalt geprüften Rheostaten geeicht, der Mittelpunkt der Brücke lag bei 45,17 cm, die Eichung ergab:

$\frac{a}{b}$	Brückenablesung (Mittel)	$\frac{a}{b}$	Brückenablesung (Mittel)
0,900	76,350	1,010	42,210
910	73,060	020	39,255
920	69,805	030	36,425
930	66,695	040	33,615
940	63,485	050	30,885
950	60,280	060	28,045
960	57,135	070	25,270
970	54,160	080	22,565
980	51,065	090	19,925
990	48,115	100	17,285
1,000	45,170	110	14,610

Zur Bestimmung der Temperatur aus dem gemessenen Widerstand hatte ich das Thermometer mit dem von Bestelmeyer in der genannten Arbeit über die innere Reibung des Stickstoffs beschriebenen Thermometer II in einem Bad von flüssiger Luft verglichen, und zwar vor und nach Ausführung meiner Versuche über c_p/c_v . Zum Zweck der Vergleichung nahm ich das Mittelstück aus Messing zwischen den beiden Teilen meines Thermometers heraus und verband diese leitend durch einen mit Klemmschrauben befestigten, dicken Kupferbügel, so daß die beiden Teile parallel und dicht nebeneinander zu liegen kamen. Zusammen mit dem Thermometer II wurden sie in gleicher Höhe und möglichst nahe bei diesem in ein Weinholdsches Gefäß mit flüssiger Luft gebracht, die Zuleitungen waren mit Watte umwickelt, das Gefäß mit Watte zugestopft. Sowohl in der Schaltung meines Thermometers wie in der von Bestelmeyer beschriebenen seines Thermometers war nichts geändert worden. Die Beobachtung des Widerstandes wurde abwechselnd vorgenommen und für die Berechnung Mittelwerte aus den Ablesungen benutzt, die gemacht wurden, nachdem sich ein übereinstimmender Gang beider Thermometer eingestellt hatte. Die in folgender Tabelle angegebenen Temperaturen sind aus dem Widerstand von Thermometer II berechnet. Aus den Messungen am 11. Juli 1903 ergab sich:

Für die Temperatur	Beobachteter Widerstand	Berechneter Widerstand	Differenz in der letzten Stelle
	Ω	Ω	
-188,00°	—	23,051	—
-188,35	22,886	22,896	+10
-190,09	22,124	22,123	+19
-190,40	21,976	21,985	+ 9
-191,07	21,753	21,688	-65
-191,50	21,460	21,497	+36
-192,56	21,015	21,026	+11

Die in Kolumne „berechnet“ eingetragenen Werte sind aus den Beobachtungen mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt worden. Es entspricht hiernach $0,001 \Omega : 0,00225^\circ$, der größten Differenz $-0,065 \Omega$ entspricht ein Fehler von

$-0,15^{\circ}$; man darf also annehmen, daß die berechneten Werte die Temperatur auf $\pm 0,03^{\circ}$ genau angeben. Eine Vergleichung am 2. September 1903, zu welcher auch das in der genannten Untersuchung von Bestelmeyer mit I bezeichnete Thermometer, auf welches Thermometer II bezogen war, mit herangezogen wurde, ergab für die Temperatur der benutzten flüssigen Luft — die drei Thermometer befanden sich in gleicher mittlerer Höhe und sehr nahe beieinander in derselben — nach:

Thermometer I . . . $-190,43^{\circ}$

Thermometer II . . . $-190,45$

Thermometer des Verf. $-190,42$

in vollkommen befriedigender Übereinstimmung.¹⁾

Zur Bestimmung der Dichte des Stickstoffs bei der Temperatur der flüssigen Luft und verschiedenen Drucken wurde die schon oben genannte, empirisch gefundene Gleichung benutzt:

$$pv = 0,27774 \vartheta - (0,03202 - 0,000253 \vartheta) p,$$

worin ϑ die von $-273,04^{\circ}$ als absoluten Nullpunkt gezählte Temperatur bedeutet, der Druck p in Zentimeter Quecksilber angegeben ist und das spezifische Volumen v auf das des Stickstoffs bei 0° und 76 cm Quecksilberdruck als Einheit zu beziehen ist. Zur Bestimmung des Wertes k/k_1 ist die Kenntnis der Temperatur nicht notwendig, wenn die Dichte des Gases im Augenblick des Versuches bekannt ist. Da nun die Dichte des Stickstoffs in der genannten Arbeit unter Beziehung auf

1) Der Wert des Pt-Widerstandes: $21,940 \Omega$ bei $-190,50^{\circ}$ wurde mit den Werten desselben: $102,273 \Omega$ bei der Temperatur des schmelzenden Eises und: $71,28 \Omega$ bei der Temperatur der Mischung von fester Kohlensäure und absolutem Alkohol, $-78,54^{\circ}$ (Barometerstand 748,8 mm, vgl. L. Holborn, Ann. d. Phys. 6. p. 242. 1901; H. du Bois u. A. P. Wills, Verhandl. d. Deutsch. Physikal. Gesellsch. 1. p. 168. 1899) kombiniert zur Ableitung der Gleichung:

$$W = 102,273 (1 + 0,003672 T - 0,00000237 T^2),$$

worin T die Temperatur in $^{\circ}\text{C}$, W den zugehörigen Pt-Widerstand in Ω bedeutet.

Eine später (23. März 1904) mit dem Thermometer ausgeführte Siedepunktsbestimmung von chemisch reinem (ca. 99,7 proz.) Sauerstoff ergab, bezogen mit Benutzung der Messungen von Baly auf 760 mm Barometerstand, für den Siedepunkt die Temperatur $-182,73^{\circ}$, in ausgezeichnete Übereinstimmung mit dem Holbornschen Wert $-182,7^{\circ}$.

Thermometer I bestimmt wurde, und mein Thermometer auf die Angaben des Thermometers I bezogen ist, so ist die vorliegende Untersuchung frei von den möglichen Fehlern in der absoluten Temperaturbestimmung, unabhängig von den speziellen Angaben meines Thermometers.

Beobachtungen zur Bestimmung der Größe k/k_1 .

Nach gleichmäßiger Verteilung des Pulvers in den Schallröhren und dem darauf erfolgten, oben geschilderten Ausspülen des Apparates mit Stickstoff wurde das zur Temperaturbestimmung des Kontrollrohres dienende Thermometer auf demselben befestigt, und der Apparat zur Temperatenausgleichung mehrere Stunden sich selbst überlassen. Dann wurde unter gleichzeitigem Stickstoffentwickeln das Untersuchungsrohr und das daneben befestigte Platinthermometer langsam mit flüssiger Luft umgeben, es wurde stets noch so viel Luft in die Wanne gegossen, daß 25 Min. nach Beendigung der Stickstoffentwicklung in das Untersuchungsrohr, die je nach den Versuchsbedingungen bez. des Druckes weniger oder mehr Zeit in Anspruch nahm, jedenfalls noch eine etwa 0,5 cm hohe Schicht das Untersuchungsrohr bedeckte. Etwa 20 Min. nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde eine vorläufige Einstellung auf der Brücke zur Widerstandsbestimmung gemacht, inzwischen auch Druck am Manometer und Barometer abgelesen. Dann wurden 5—7 Min. lang von Minute zu Minute Brückeneinstellungen vorgenommen, um aus dem Gang die Temperatur zur Zeit der Erzeugung der Schallwellen zu bestimmen; dieselbe wurde innerhalb der Zeit dieser 5—7 Min. vorgenommen unter eventueller Auslassung der Brückeneinstellung; gleich nach dem Anreiben des tönenden Rohres wurde das Manometer und das Thermometer des Kontrollrohres abgelesen. Einige Zeit nach Entfernen der flüssigen Luft vom Untersuchungsrohr wurden die Wellenlängen dreimal in abwechselnder Richtung abgelesen und die Temperatur, die von einem gewöhnlichen in Grade geteilten Thermometer angegeben wurde, dessen Quecksilbergefaß Maßstab und Glasrohr berührte, vorher und nachher bestimmt und der Mittelwert zur Bestimmung der Korrektur wegen Glas- und Maßstabausdehnung notiert.

In der Tab. I sind die mit Hilfe der Methode kleinster Quadrate aus den abgelesenen Wellenlängen abgeleiteten Werte, nach Berücksichtigung der Korrektur wegen Glas- und Maßstabausdehnung eingetragen, zugleich mit den benutzten Drucken und Temperaturen in chronologischer Ordnung der Versuche.¹⁾

Tabelle I.

Nr.	Barometer	$\frac{1}{2}$ Wellenlänge	Druck (inkl. Barometer)	Temp. abs. ²⁾	$\frac{1}{2}$ Wellenlänge	Temp. in Celsius
		im Untersuchungsrohr		im Kontrollrohr		
	cm	mm	cm		mm	
1	71,52	17,620	28,20	81,64°	33,901	21,25°
2	71,93	17,538	71,93	82,68	33,772	19,55
3	71,73	17,441	70,22	81,78	33,750	20,35
4	71,67	17,504	31,67	80,77	33,728	21,26
5	71,68	17,844	21,38	83,32	33,773	21,05
6	71,77	17,765	44,77	83,59	33,818	20,45
7	71,24	17,349	95,74	82,25	33,526	17,45
8	71,80	17,817	98,00	82,15	33,434	16,15
9	71,53	17,177	104,03	81,30	33,562	17,45
10	71,45	17,164	107,95	81,25	33,662	18,45
11	71,56	17,294	111,66	82,49	33,761	18,65
12	71,76	17,626	18,66	81,18	33,673	18,45
13	71,73	17,353	84,33	82,00	33,746	19,45
14	71,75	17,709	16,25	82,88	33,705	19,35
15	71,98	17,673	56,58	83,31	33,812	19,35
16	72,35	17,682	33,95	82,43	33,646	18,55
17	72,17	17,339	121,37	83,41	33,697	18,35

Nr. 1—15 wurde mit Untersuchungsrohr II, 16 und 17 mit Untersuchungsrohr III ausgeführt.

Genauigkeit der Messungen.

Versuche, bei denen die abgelesenen Wellenlängen sich um mehr als 1 mm unterschieden, wurden ausgeschlossen, abgesehen von solchen, bei welchen nur ein etwas zu großer Wert zwischen zwei verhältnismäßig zu kleinen oder umgekehrt vor-

1) Die Beobachtungsdaten selbst sind vollständig abgedruckt in den Sitzungsber. d. k. bayer. Akad. d. Wissensch. 33. p. 725 ff. als „Tab. III“.

2) Gezählt von $-273,04^{\circ}\text{C}$.

kam. Der wahrscheinliche Fehler des mit Hilfe der Methode kleinster Quadrate abgeleiteten Mittelwertes ist je nach der Güte der Übereinstimmung der abgelesenen Wellenlänge etwas verschieden; indessen ist die Verschiedenheit nur gering im vorliegenden Falle wegen Ausschlusses solcher Versuche mit größeren Abweichungen und da sowohl im Kontrollrohr wie auch im Untersuchungsrohr bei allen Versuchen nahezu die gleiche Anzahl von Wellenlängen abgelesen wurde. Bezeichnet n die Anzahl der Messungen, s den mittleren Fehler der einzelnen Beobachtung, so wurde der mittlere Fehler des Resultates bestimmt zu $E = \frac{s}{\sqrt{P}}$, wo $P = \frac{n(n^2 - 1)}{12}$ das Gewicht des Resultates bedeutet. Als wahrscheinlichen Fehler $= \pm \frac{1}{3} E$ ergab sich sowohl für das Kontrollrohr, wie auch für das Untersuchungsrohr eine Größe bis zu $\pm 0,7$ Promille des Wertes der Wellenlänge. Der Einfluß dieses Fehlers auf das Resultat k/k_1 der Untersuchung kann im ungünstigen Fall bis zu 2,8 Promille betragen.

Eine weitere Fehlerquelle bildet die Temperaturmessung, besonders die für das Kontrollrohr. Davon, für das Kontrollrohr Siedetemperatur des Wassers zu benutzen, eine Maßregel, die eine recht bedeutende Verbesserung der angewandten Methode bedeutet hätte, mußte Abstand genommen werden wegen dadurch eintretender zu großer Kompliziertheit der Versuchsanordnung. Ohne diese Vorsichtsmaßregel eines konstanten Temperaturbades für Kontrollrohr und Thermometer war zu erwarten, daß das Thermometer nur sehr angenähert richtig die Temperatur des Kontrollrohres angeben würde, indem viel eher das Thermometer den Temperatureinflüssen der umgebenden Luft folgen muß als die im Kontrollrohr befindliche Gasmasse. So habe ich mehrere Male bemerkt, daß trotz des angewandten Wärmeschutzes durch meine Nähe und die Notwendigkeit der Beleuchtung beim Eingießen der flüssigen Luft in das Temperaturbad des Untersuchungsrohres und bei den anderen für den Versuch notwendigen Manipulationen am Apparat in der halben Stunde vor Erregung der Tonwellen, die Temperatur des Thermometers um mehr als $0,5^\circ$ stieg. Trotz der Maßregel des mehrere Stunden langen unberührten Stehens des Apparates zum Temperatúrausgleich zwischen

Kontrollrohr, Thermometer und äußerer Luft darf man ferner doch kaum annehmen, daß ein völliger Ausgleich stattgefunden hat, da die Zimmertemperatur eines viel betretenen Raumes nicht konstant ist. Ich nehme aus diesen Gründen eine mögliche Differenz von $1,0^\circ$ zwischen beobachteter und wahrer Temperatur des Gases im Kontrollrohr an, der ein wahrscheinlicher Fehler von $\pm 0,7^\circ$ entspricht. Die Temperatur beeinflußt nun das Resultat proportional ihrem absoluten Wert, danach kann diese Fehlerquelle das Resultat um $\pm 2,3$ Promille fehlerhaft machen.

Bezüglich der Temperaturmessung des Untersuchungsrohres ist folgendes zu sagen. Würde die Temperatur der flüssigen Luft während der Dauer des Versuches konstant bleiben, so dürfte man annehmen, daß in 25 Min. das Gas im Untersuchungsrohr die Temperatur der flüssigen Luft merklich angenommen habe. Infolge der Sauerstoffanreicherung steigt aber die Temperatur, und in dem vorliegenden Fall, wie die Beobachtung zeigt, pro Minute um $0,03^\circ$. Hinter dieser Temperaturzunahme wird die der Gasmasse im Untersuchungsrohr zurückbleiben. Indessen wird sich in allen Versuchen nach Ablauf von 25 Min. die gleiche Differenz zwischen wahrer und beobachteter Temperatur eingestellt haben. Wie eine leicht auszuführende Rechnung unter Zugrundelegung der Wärmeleitungsgleichung zeigt, beträgt diese Differenz weniger als $0,01^\circ$, darf also unberücksichtigt bleiben. Da ferner darauf geachtet wurde, daß das Platinthermometer und das Untersuchungsrohr in gleicher Höhe in flüssiger Luft sich befanden, so darf angenommen werden, daß in der Temperaturbestimmung des Gases im Untersuchungsrohr nur kleine Fehler vorliegen. Um übersehen zu können, in welcher Weise ein Fehler in dieser Temperaturbestimmung das Resultat beeinflußt, schreiben wir Gleichung (7) mit Benutzung von Gleichung (3) in der Form:

$$\begin{aligned} \frac{k}{k_1} &= \left(\frac{\lambda}{\lambda_1}\right)^3 \cdot 76 \cdot (1 + \alpha t) \frac{h_1 \vartheta}{(h_1 \vartheta + (h_2 + h_3 \vartheta) p)^2} \\ &= \left(\frac{\lambda}{\lambda_1}\right)^3 \cdot 76 \cdot (1 + \alpha t) \frac{1}{h_1 \vartheta + 2(h_2 + h_3 \vartheta) p + \frac{(h_2 + h_3 \vartheta)^2 p^2}{h_1 \vartheta}}, \end{aligned}$$

d. h. k/k_1 ist in erster Annäherung der absoluten Temperatur umgekehrt proportional. Nehmen wir als möglichen Fehler der

Temperaturbestimmung $0,1^{\circ}$ an, so entspricht demselben im Resultat $+0,8$ Promille wahrscheinlicher Fehler.

Endlich sind die benutzten Mittelwerte für die Dichte nach den Angaben der genannten Arbeit auf etwa 1 Promille ungenau, diese Unsicherheit geht natürlich auch in die absoluten Werte des Resultates ein, während sie die relativen Werte der einzelnen Beobachtungen nicht beeinflussen kann.

Aus dem Gesagten ergibt sich ein möglicher Fehler von $\pm 5,9$ Promille in den beobachteten Größen k/k_1 unter den verschiedenen Bedingungen gegen die aus ihnen folgenden Mittelwerte.

Tatsächlich wird von drei beobachteten Werten die mögliche Fehlergrenze, $\pm 5,9$ Promille, nahezu oder vollständig erreicht. Das läßt vermuten, daß noch eine andere, nicht berücksichtigte Fehlerquelle besteht. Diese liegt ohne Zweifel in dem schwer in Rechnung zu setzenden Einfluß der Intensität des Tones. Experimentell hat sich bisher ein solcher nicht feststellen lassen, welches in der Schwierigkeit der Untersuchung begründet liegt. Wüllner glaubte durch meßbare Intensitätsveränderungen der Schallquelle der Antwort auf die Frage näher zu kommen und leitete aus seinen Versuchen das Resultat ab, daß ein Einfluß nicht bestehe, so lange es sich wenigstens nicht um explosionsartige Erregung handle, auf welche sich allerdings der von Regnault beobachtete Intensitätseinfluß bezieht. Indessen erscheint es fraglich, ob auf diese einfache Weise die Entscheidung herbeigeführt werden kann, indem mit einem möglichen Einfluß der Intensität aufs engste der Einfluß mehr oder weniger guter Resonanz im Schallrohr verknüpft ist. Es ist also wohl möglich, daß ein wenn auch kleiner Teil der Abweichung der beobachteten Größe von dem Mittelwert darauf zurückzuführen ist, daß, wie oben bemerkt wurde, man nicht in der Lage war, systematisch für jeden Versuch eine besonders gute Einstellung zu suchen.¹⁾

1) Berechnet man aus den Wellenlängen im Kontrollrohr und der entsprechenden Temperatur die Höhe des in dem betreffenden Versuch benutzten Tones, so bemerkt man ziemlich große Abweichungen zwischen den Tonhöhen der verschiedenen Versuche (bis zu 6 Promille). Nimmt man das Mittel derselben aus allen 17 Versuchen und nimmt an, wie es wahrscheinlich ist, da die Unterstützung der Knotenpunkte des ton-

Resultat.

Nach Gleichung (7) wurden aus den in Tab. I gegebenen Beobachtungen die Werte k/k_1 für die betreffenden Drucke und Temperaturen berechnet. Das Ergebnis ist in der folgenden Tab. II und in der graphischen Darstellung Figg. 4 u. 5 wieder gegeben.

Tabelle II.

Nr.	absolute Temperatur	Druck p	Druck	$\frac{k}{k_1}$	$\frac{k}{k_1}$ korr.	$\frac{k}{k_1}$ ber.
			Sättig.-Druck in Proz.			
		cm				
1	81,64°	28,20	23,4	1,004	1,004	1,009
2	82,68	71,93	53,5	1,026	1,026	1,026
3	81,78	70,22	57,3	1,031	1,030	1,027
4	80,77	31,67	28,8	1,018	1,018	1,012
5	83,32	21,88	14,8	1,008	1,008	1,004
6	83,59	44,77	30,3	1,013	1,013	1,013
7	82,25	95,74	74,5	1,044	1,043	1,037
8	82,15	98,00	77,0	1,046	1,045	1,039
9	81,30	104,03	89,5	1,045	1,044	1,046
10	81,25	107,95	93,3	1,046	1,045	1,048
11	82,49	111,66	84,8	1,040	1,039	1,043
12	81,18	18,66	16,2	1,005	1,005	1,005
13	82,00	84,33	67,3	1,029	1,029	1,033
14	82,88	16,25	11,9	1,002	1,001	1,003
15	83,31	56,58	39,4	1,015	1,014	1,018
16	82,43	33,95	25,9	1,012	1,012	1,010
17	83,41	121,37	83,8	1,043	1,042	1,043

In einer Kolumne der Tabelle befindet sich außerdem das Verhältnis p/s des im Untersuchungsrohr angewandten Druckes p zu dem bei der benutzten Temperatur notwendigen Sättigungsdruck s , welcher aus den Beobachtungen von Baly¹⁾ ent-

gebenden Rohres nicht verändert worden ist, daß die Tonhöhe merklich konstant geblieben ist, und berechnet mit Benutzung dieses Mittelwertes die Größe k/k_1 aus den Beobachtungen mit dem Untersuchungsrohr, so ergeben sich wesentlich geringere Abweichungen zwischen den beobachteten Werten k/k_1 und den mittleren Werten. Hiernach scheint es also, als ob vor allem die Bestimmung der Wellenlänge im Kontrollrohr die Unsicherheit in das Resultat gebracht hat.

1) E. C. C. Baly, Phil. Mag. (5) 49. p. 527. 1900.

nommen ist. Denn es war zu erwarten, daß falls eine Abhängigkeit der Größe k/k_1 vom Druck vorliegt, wie es die Beobachtung tatsächlich zeigt, welche wegen der Nähe des Kondensationspunktes eine Abhängigkeit von der Temperatur nach sich ziehen muß, die Größe k/k_1 sich leichter wird darstellen lassen in der Abhängigkeit von dem Verhältnis p/s als

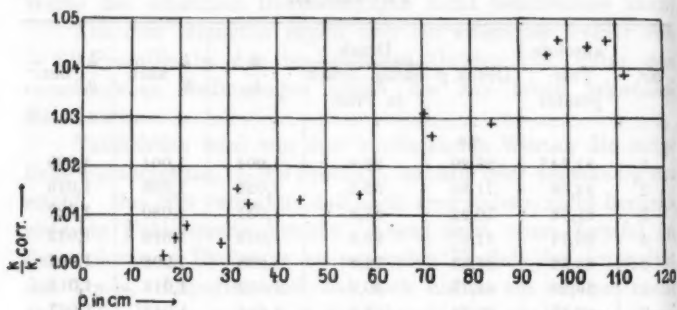


Fig. 4.

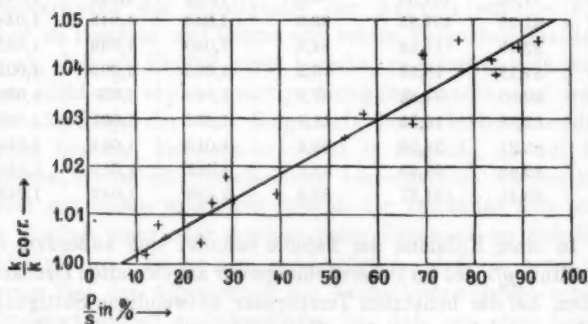


Fig. 5.

von p allein, da die Abhängigkeit von der Temperatur getrennt in den engen Grenzen, die zur Anwendung kommen konnten, nicht aus der Beobachtung abgeleitet werden konnte. Aus diesem Grunde wurde auch außer der graphischen Darstellung der Abhängigkeit vom Druck noch die der Abhängigkeit von dem Verhältnis p/s gewählt.

Mit untrüglicher Sicherheit geht aus den Beobachtungen hervor, daß die Größe $k = c_p/c_v$ des Stickstoffs mit dem Druck bei der Temperatur der flüssigen Luft wächst, und zwar in den möglichen Druckgrenzen von nahezu 2 Atm. um etwa 5 Proz. Aus der graphischen Darstellung geht hervor, daß sich das Resultat besser folgendermaßen ausdrücken läßt:

Das Verhältnis der spezifischen Wärmen c_p/c_v des Stickstoffs bei der Temperatur der flüssigen Luft nimmt in erster Annäherung zu proportional dem Verhältnis des angewandten Druckes p zum Sättigungsdruck s der benutzten Temperatur, und zwar um fast 5 Proz., wenn p von 0 bis s wächst.

Ferner darf man mit sehr großer Wahrscheinlichkeit aus den Beobachtungen schließen, daß auch bei der Temperatur der flüssigen Luft das Verhältnis der spezifischen Wärmen des Stickstoffs für genügend niedrige Drucke den Wert behält, den es unter Atmosphärendruck bei Zimmertemperatur besitzt.

Mittels der graphischen Darstellung kann man (mit einigem Vorbehalt bezüglich der Sicherheit) für die Abhängigkeit des Verhältnisses k/k_1 von p/s die empirische Gleichung aufstellen:

$$\frac{k}{k_1} = 0,99625 + 0,0556 \frac{p}{s}$$

(auf welche sich in Tab. II „ k/k_1 ber.“ bezieht), oder wenn man für k_1 den Wert 1,405 einsetzt:

$$(9) \quad k = \frac{c_p}{c_v} = 1,3997 + 0,07812 \frac{p}{s}.$$

Ferner kann man aus der Formel für die Dichte des Stickstoffs den Wert $c_p - c_v$ aus der Gleichung

$$c_p - c_v = \vartheta \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_v \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p} \right)_p$$

berechnen; es ergibt sich:

$$c_p - c_v = \frac{(h_1 + h_2 p)^2}{h_1},$$

also mit Beziehung auf absolutes Maß bez. Zimmertemperaturkalorien:

$$(10) \quad c_p - c_v = \frac{(h_1 + h_2 p)^2}{h_1} \frac{13,596}{42\,700} \frac{1}{0,0012508}.$$

Nach Einsetzen der Zahlenwerte für h_1 und h_2 und bei

Vernachlässigung von höheren Potenzen von p ergibt sich aus den Gleichungen (9) und (10):

$$c_v = 0,1769 + 0,000322 p - \frac{0,0346}{s} p$$

$$c_p = 0,2476 + 0,000451 p - \frac{0,0346}{s} p.$$

Anhang.

Zum Schluß gebe ich noch die Resultate, die ich mit Benutzung des Untersuchungsrohres I erhalten habe. Auch diese Beobachtungen weisen auf die gleiche Abhängigkeit der Größe $k = c_p/c_v$ vom Verhältnis des Druckes zum Sättigungsdruck hin, doch weichen die mittleren Werte, die man aus diesen Versuchen erhält, von denen der geschilderten Versuche um etwa 0,5 Proz. ab. Ein Grund zu der Abweichung liegt in der Verwendung einer größeren Menge Kieselsäure im Kontrollrohr während der Benutzung des Untersuchungsrohres I. Ob dies indessen der einzige Grund ist, läßt sich nachträglich, da das Rohr zerbrach, nicht mehr untersuchen. Jedenfalls dürfen die Versuche gegen die oben beschriebenen nicht in Betracht gezogen werden, da man sie immerhin noch als Vorversuche betrachten kann, bei welchen nicht die in den späteren Versuchen angewandte ausführliche Vorbereitung besonders bezüglich des Temperatenausgleiches getroffen wurde.

Nr.	Temp.	halbe Wellen- länge	Temp.	halbe Wellen- länge	Druck	Druck Sättig.-Druck	$\frac{k}{k_1}$	$\frac{k}{k_1}$ kor.
	im Kontroll- rohr		im Unter- suchungsrohr			in Proz.		
		mm		mm	cm			
1	19,95°	33,724	81,80°	17,483	72,0	62,0	1,043	1,042
2	19,75	33,740	83,08	17,804	27,8	19,8	1,013	1,013
3	18,35	33,613	81,63	17,461	71,5	59,3	1,041	1,041
4	17,75	33,542	81,91	17,710	17,9	14,4	1,012	1,013
5	21,93	33,923	82,92	17,706	49,5	35,9	1,022	1,022
6	17,35	33,625	88,05	17,885	18,7	13,4	1,012	1,012

Halle, Juli 1904.

(Eingegangen 11. Juli 1904.)

5. Beiträge zur Theorie des Zeemaneffektes; von Alfred Arthur Robb.

(Nach einer Göttinger Dissertation.)

Einleitung.

1. Das von Professor Zeeman entdeckte Phänomen¹⁾ der Spaltung der Spektrallinien in einem magnetischen Felde ist geeignet, eine sehr tiefe Einsicht in die Beschaffenheit der Materie zu geben.

Die Wichtigkeit der Entdeckung wurde früh erkannt, und eine Anzahl Physiker haben dem Problem ihre Aufmerksamkeit zugewandt.

Man fand bald, daß die Dinge nicht so einfach lagen, wie sie auf den ersten Blick erschienen, und obgleich die einfache Theorie, die zuerst vorgeschlagen war, mit Beobachtungen gewisser Spektrallinien übereinzustimmen schien, gab es doch andere Fälle, in denen der Effekt viel komplizierter war, als der zuerst angegebene, und es war klar, daß eine modifizierte Theorie nötig sein würde, um eine Erklärung dafür zu geben.

Beim jetzigen Stande unserer Kenntnis des Zeemaneffektes ist jede Klassifizierung der verschiedenen Formen notwendigerweise unvollständig, weil die Beobachtungen an derselben Linie durch verschiedene Physiker nicht immer übereinstimmende Resultate geliefert haben. Insbesondere sind Wahrnehmungen, die Michelson mit Hilfe seines Interferometers gemacht hatte, von anderer Seite angefochten worden.

Es erscheint daher ratsam, sich bei dem Versuch einer Theorie zunächst allein auf Beobachtungen möglichst direkter

1) P. Zeeman, Zittingsversl. Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam p. 181—185 u. p. 242—248. 1896/97; Phil. Mag. 43. p. 226. 1897; 44. p. 255. 1897.

Zeemaneffekt

Tabelle der Schwingungsdifferenzen $-\delta\lambda/\lambda^2$ der magnetischen Felde (24 600 C.G.S.)

Ungestörte Wellenlänge	5461	—	-2,13 s	-1,62 s	—	-1,07 s	—	—	-0,53 p
	4359	—	-2,15 s	-1,62 s	—	—	—	—	-0,57 p
	4047	—	-2,17 s	—	—	—	—	—	—
	3663,5	—	-2,06 s	-1,61 s	—	-1,14 s	-0,92 p	-0,62 s	-0,51 p
	3132,0	—	—	-1,55 s	—	-1,10 s	—	-0,58 p u. s	—
	2967,6	—	—	—	—	-1,14 s	—	—	—
	3663,0	-2,81 s	—	-1,67 s	—	-1,10 p	—	—	-0,58 s
	3131,7	—	-1,85 ?	-1,58 s	—	-1,06 p	—	—	-0,57 s
	2967,4	—	—	—	—	—	—	-0,60 p u. s	—
	3655,0	—	-1,98 s	-1,56 s	-1,35 p	-1,19 s	-0,81 p	-0,76 s	-0,37 p
	3125,8	—	—	-1,60 ?	—	-1,20 s	—	-0,80 s	-0,40 p
	3650	—	—	—	-1,28 s	—	—	—	-0,32 p
	4078	—	—	-1,61 s	—	—	—	—	—
	5769	—	—	—	-1,24 s	—	—	—	—
	4339	—	—	—	-1,31 s	—	—	—	—
	5790	—	—	—	—	-1,10 s	—	—	—
	4348	—	—	—	—	-1,09 s	—	—	—
	4916	—	—	—	—	-1,12 s	—	—	—
	4108	—	—	—	—	-0,92 s	—	—	—
	3907	—	—	—	—	-0,92 s	—	—	—
	3902	—	—	—	—	-1,08 s	—	—	—
	2848	—	—	—	—	-1,16 s	—	—	—
	2537	—	—	-1,79 p u. s	—	—	—	—	—

Die folgenden Formen¹⁾ des Zeemaneffektes werden

Hg 2653,86	—	—	-1,56 s	—	-1,02 p	—	-0,65 s	—
Na 5890	—	-2,28 s	—	-1,43 s	—	—	—	-0,47 p
Na 5896	—	-1,88 s	—	—	—	-0,90 p	—	—
Ba 4166,2	—	-2,06 s	—	-1,46 s	-1,11 p	—	-0,78 s	—
Cu 5700,4	—	-2,26 s	—	-1,52 s	-1,18 p	—	-0,68 s	—
Hg 2534,89	—	—	—	—	—	—	—	-0,47 p

1) C. Runge und F. Paschen, Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch.

bei Quecksilber.

ungestörten Linie gegen die Komponenten im
(Runge und Paschen)

0p	+0,55 p	—	—	+1,06 s	—	+1,68 s	+2,17 s	—
—	+0,54 p	—	—	—	—	+1,64 s	+2,16 s	—
0p	—	—	—	—	—	—	+2,18 s	—
—	+0,47 p	+0,68 s	+0,97 p	+1,08 s	—	+1,60 s	+2,07 s	—
0p	—	+0,67 p u. s	—	+1,09 s	—	+1,69 s	—	—
0p	—	—	—	+1,12 s	—	—	—	—
0p	+0,54 s	—	—	+1,09 p	—	+1,65 s	—	+2,76 s
—	+0,57 s	—	—	+1,07 p	—	+1,59 s	+2,12?	—
0p	—	+0,59 p u. s	—	—	—	—	—	—
—	+0,38 p	+0,77 s	+0,82 p	+1,15 s	+1,33 p	+1,58 s	+1,99 s	—
0?	+0,37 p	+0,77 s	—	+1,19 s	—	+1,57?	—	—
—	+0,36 p	—	—	—	+1,27 s	—	—	—
0p	—	—	—	—	—	+1,65 s	—	—
0p	—	—	—	—	+1,25 s	—	—	—
0p	—	—	—	—	+1,84 s	—	—	—
0p	—	—	—	+1,19 s	—	—	—	—
0p	—	—	—	+1,09 s	—	—	—	—
0p	—	—	—	+1,07 s	—	—	—	—
0p	—	—	—	+1,07 s	—	—	—	—
0p	—	—	—	+0,94 s	—	—	—	—
0p	—	—	—	+1,04 s	—	—	—	—
0p	—	—	—	+1,16 s	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	+1,79 p u. s	—	—

gleichfalls von Runge und Paschen gegeben:

—	—	+0,68 s	—	+1,02 p	—	+1,51 s	—	—
—	+0,46 p	—	—	—	+1,35 s	—	+2,36 s	—
—	—	—	+0,93 p	—	—	—	+1,85 s	—
—	—	+0,70 s	—	+1,11 p	+1,44 s	—	+2,16 s	—
—	—	+0,72 s	—	+1,12 p	+1,51 s	—	+2,28 s	—
0p	+0,47 p u. s	—	—	—	—	—	—	—

Der erste dieser Typen ist durch Becquerel und Deslandres¹⁾ und auch durch N. A. Kent²⁾ bei den Eisenlinien 3788,02 und 3743,51 beobachtet. (Die letzte dieser beiden Linien scheint in betreff der Intensität der Komponenten nicht symmetrisch zu sein.)

Nach Becquerel und Deslandres und auch nach Kent sind die Komponenten jedenfalls approximativ äquidistant.

Der zweite Typus ist durch Becquerel und Deslandres¹⁾ bei der Eisenlinie 2411,16 beobachtet worden.

Der dritte ist durch Becquerel und Deslandres¹⁾ für die Eisenlinie 3865,65 und durch Reese³⁾ für die Linien 3587,13 und 3733,47 desselben Metalles gegeben.

Aus den Beobachtungen von Preston⁴⁾ geht mit Wahrscheinlichkeit hervor, daß die mittlere Komponente in Wahrheit doppelt ist.

Der vierte Typus, bei dem keine Zerlegung vorkommt, war von Becquerel und Deslandres¹⁾ bei den Eisenlinien 3850,12, 3767,31, 3746,06 und auch von Reese³⁾ und Kent²⁾ bei anderen Eisen-, Nickel- und Kadmiumlinien beobachtet.

Der fünfte Typus wurde von Preston⁴⁾ als die Form der Bariumlinie 5850 gegeben.

Was weitere Arten des Verhaltens angeht, so sagt Michelson⁵⁾, daß gewisse Linien im magnetischen Felde näher zusammenrücken, während Zeeman⁶⁾ bemerkt, daß in gewissen Fällen neue Linien erscheinen.

Nach Becquerel und Deslandres¹⁾ wird in der Eisenlinie 3732,56 eine zu dem Felde perpendikuläre Schwingung in zwei Schwingungen zerlegt.

Die Eisenlinie 4118,62 erscheint als ein diffuses Band, das wahrscheinlich dreifach ist, im Spektrum von Schwingungen, die zu dem Felde parallel sind und zeigt ein breites Duplet mit Diffusion bei Schwingungen in zur Feldstärke senkrechter Richtung.¹⁾

1) H. Becquerel u. H. Deslandres, l. c.

2) N. A. Kent, l. c.

3) H. M. Reese, l. c.

4) T. Preston, *Nature* 59. p. 224. 1899.

5) A. A. Michelson, l. c.

6) P. Zeeman, *Astrophys. Journ.* 9. p. 47—49. 1899.

Die Eisenlinie 3448,93 erscheint im Spektrum der zum Felde parallelen Schwingungen dreifach und gibt in der perpendikulären Richtung ein diffuses Band, das beinahe die Breite des Triplets besitzt.¹⁾

Die Eisenlinien 3840,58 und 3748,39 geben im Spektrum der mit dem Felde parallelen Schwingungen ein ganz deutliches Triplet, dessen äußere Komponenten in dem senkrechten Spektrum verbreitert und äußerlich durch eine diffuse Linie verdoppelt sind.¹⁾

Nach Reese zeigt die Magnesiumlinie 3832,45 fünf oder möglicherweise sechs Komponenten, darunter eine starke, mittlere und zwei schwache extreme, die zu den Kraftlinien perpendikulär schwingen, während die anderen beiden parallel dazu schwingen.²⁾

Die mittlere Linie ist möglicherweise doppelt.

Zeeman³⁾ und andere haben auch verschiedene Fälle von Dissymmetrie beobachtet.

Um diese sehr komplizierten Phänomene zu erklären, sind verschiedene Theorien vorgeschlagen worden.

Die hier gegebene Theorie hat ihren Ursprung in einem Versuche, die durch Lorentz gegebenen Gleichungen⁴⁾ zu entwickeln, aber schließlich nimmt sie eine Gestalt an, die durchaus von der Lorentzschen abweicht.

Es mag bemerkt werden, daß unsere Theorie, obgleich sie von einem anderen Standpunkte ausgeht, dennoch mit der von Prof. Voigt gegebenen Theorie⁵⁾ in naher Beziehung steht.

Professor Voigt hat es nötig gefunden, neue Freiheitsgrade einzuführen, die selbst nicht strahlen, aber die mit den strahlenden gekoppelt sind.

In der folgenden Theorie ist dieses auch der Fall, aber diesen neuen Freiheitsgraden ist eine bestimmte physikalische Bedeutung gegeben.

1) H. Becquerel u. H. Deslandres, l. c.

2) H. M. Reese, l. c.

3) P. Zeeman, Zittingsversl. Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam p. 328—331. 1899/1900.

4) H. A. Lorentz, Wied. Ann. 63. p. 273. 1897.

5) W. Voigt, Wied. Ann. 68. p. 352. 1899.

Die durch Professor Voigt eingeführten longitudinalen Einwirkungen des magnetischen Feldes finden gleichfalls hier ihre Erklärung.

Die erhaltenen Resultate stimmen in vielen Fällen mit den Beobachtungen sehr nahe überein.

Prinzipielle Vorbemerkung.

2. Bei dem Versuche, eine Theorie von irgend einem physikalischen Phänomen aufzustellen, muß man an gewisse Grundvoraussetzungen anknüpfen.

Im folgenden werden wir annehmen, daß zwischen den Koordinaten der Teilchen gewisse Gleichungen bestehen, wie z. B.

$$f(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) = 0,$$

und wir werden zeigen, daß derart gekoppelte Teilchen einen komplexen Zeemaneffekt liefern können, der ähnlich ist dem wirklich beobachteten.

Bei der von Lorentz gegebenen Theorie der Spaltung einer einzigen Spektrallinie in drei Komponenten ist vorausgesetzt, daß das Licht von den Schwingungen einer einzigen Punktladung (Elektron) herrührt, die nach einem Zentrum gezogen wird mit einer Kraft, die proportional ist ihrem Abstand von jenem Zentrum.

In diesem Falle ist der Effekt eines Magnetfeldes derselbe für alle Richtungen.

In dem Falle des komplexen Zeemaneffektes zeigt das Experiment, daß wir eine größere Anzahl von Linien bekommen und daß diese im allgemeinen auch scharf sind.

Es folgt, daß auch in diesem Falle wir ein System von einer gewissen Symmetrie nach allen Richtungen haben müssen, und jede Theorie, die das Phänomen erklären soll, muß hier von ausgehen.

Wir beabsichtigen eine Methode zu zeigen, durch die wir zu Systemen mit der letzteren Eigenschaft kommen, und in denen die Einschränkungen, an die die Elektronen gebunden sind, genug Symmetrie haben, um die Deutlichkeit der Linien zu erklären, ob das System in einem Magnetfelde gelagert ist oder nicht.

Dynamische Grundbetrachtungen.

3. Im zweiten Bande von Rouths *Rigid Dynamics* Kapitel II ist das Problem der geometrisch bedingten Schwingungen um eine Gleichgewichtslage betrachtet und die Methode der unbestimmten Multiplikatoren entwickelt.

Ich beabsichtige, ein Resultat hier zu benutzen, das beinahe, aber nicht ganz durch Routh bewiesen ist. Routh bemerkt (l. c. p. 46), daß, wenn die Kräftefunktion eine solche ist, daß die ersten Potenzen der Koordinaten in ihrer Entwicklung nicht vorkommen, dann die Multiplikatoren λ, μ, \dots gleich Null sind, und daß die Glieder zweiter Ordnung in den geometrischen Gleichungen keine Glieder in den Bewegungsgleichungen erzeugen. Ist also die kinetische Energie als eine Summe von Quadraten und die Kräftefunktion als eine Summe von Quadraten mit konstanten Koeffizienten multipliziert ausgedrückt und sind die geometrischen Gleichungen homogen vom 2. Grade in den Koordinaten, dann bekommen wir Bewegungsgleichungen, die dieselben sind, und Schwingungen, die dieselben Perioden haben, als ob die geometrischen Einschränkungen nicht da wären, und es können diese Teilchen noch mit ihren ursprünglichen Perioden schwingen. Wir benutzen das Wort „können“ mit Bedacht. Denn wenn die einzige Bedingung darin besteht, daß $f = 0$ ist, dann sind diese Schwingungen, obwohl sie mögliche harmonische Schwingungen um das Anziehungszentrum sind, nicht die einzig möglichen dynamischen Bewegungen.

Um dieses an einem Beispiel klar zu machen, betrachten wir ein Teilchen, dessen Koordinaten x, y, z sind und das mit einer Kraft nach dem Koordinatenanfangspunkt hingezogen wird, die mit seinem Abstände davon proportional ist.

Nehmen wir an, daß, wenn das Teilchen frei ist, seine Bewegungsgleichungen lauten

$$x'' + A^2 x = 0,$$

$$y'' + A^2 y = 0,$$

$$z'' + A^2 z = 0,$$

und setzen wir zugleich fest, daß das Teilchen gezwungen ist auf dem Kegel

$$x^2 + y^2 - z^2 = 0$$

zu bleiben, so kann es dann noch nach denselben Bewegungsgleichungen schwingen, *wenn seine Bewegung längs eines Generators des Kegels stattfindet.*

In diesem Falle wird seine Geschwindigkeit auf der Fläche liegen, und es wird auch gelten

$$x'^2 + y'^2 - z'^2 = 0.$$

Man überzeugt sich leicht, daß, wenn die letzte Gleichung nicht erfüllt ist, die Bewegung nicht mehr einen einfachen Charakter bewahrt.

Haupt- und Nebenbedingungen.

4. Wir denken nun statt nur dreier Koordinaten, die durch eine Gleichung von der Gestalt $f = 0$ verknüpft sind, wo f eine homogene quadratische Funktion der Koordinaten ist, deren irgend eine Anzahl n vorhanden. Wenn wir dann annehmen, daß es außer den Zentralkräften andere gibt, die zu den Geschwindigkeiten senkrecht stehen und ihnen proportional sind, wenn wir ferner komplizierte Bewegungen ausschließen und das System zu zwingen wünschen, harmonische Schwingungen um den Koordinatenanfangspunkt zu vollziehen, dann werden wir im Laufe unserer Arbeit finden, daß dieses gleichbedeutend einer solchen Einschränkung der Bewegung ist, daß dieselbe Bedingung zwischen den Differentialkoeffizienten gilt, wie zwischen den Koordinaten selbst.

Hierbei kommt ein in unserer unverkürzten Arbeit bewiesenes Theorem über quadratische Funktionen in Betracht, daß, wenn die Bedingung $f = 0$ außer zwischen den Koordinaten auch zwischen deren Differentialkoeffizienten bis zur Ordnung $n/2 - 1$, wenn n gerade, oder bis zu $(n - 1)/2$, wenn n ungerade, erfüllt ist, dann die Bedingung auch für die Differentialkoeffizienten aller höheren Ordnungen gilt.

Bewegungen, in denen dieselbe Bedingung zwischen den Differentialkoeffizienten bis zu der erwähnten Ordnung gilt, besitzen demgemäß eine sehr merkwürdige *geometrische Eigentümlichkeit*.

Der Fall der Bewegung eines Teilchens auf einem Kegel zeigt uns die Natur dieser Eigentümlichkeit für drei Koordinaten, aber, wenn wir mehr als drei heranziehen, sind die

Verhältnisse komplizierter, und weil wir nur drei Raumdimensionen zu unserer Verfügung haben, so können wir hier kein einfaches geometrisches Beispiel geben.

Wir werden von der Bedingung zwischen den Koordinaten als der *Hauptbedingung* und von denen zwischen den Differentialkoeffizienten als den *Nebenbedingungen* sprechen. *Diese letzten haben nur den Effekt, gewisse dynamische Bewegungen auszuschließen, die sonst stattfinden könnten.*

In betreff der physikalischen Bedeutung dieser Nebenbedingungen können wir verschiedene Vermutungen aufstellen. Wir können z. B. annehmen, daß bei den Bewegungen, die den Nebenbedingungen widersprechen, eine viel größere effektive Masse in Betracht kommt, als bei denen, die ihnen folgen.

Eine allgemeinere physikalische Methode, die Nebenbedingungen zu interpretieren, ist die, anzunehmen, daß bei Bewegungen, in denen sie nicht erfüllt werden, andere Kräfte als die in den Formeln auftretenden in Aktion kommen und die Bewegung ändern oder zerstören.

Diese Erklärungen sind nur als mögliche vorgeschlagen; andere ebenso plausible mögen vielleicht vorhanden sein.

Wenn wir annehmen, daß unter gewissen Bedingungen die Nebenbedingungen nicht erfüllt sind, dann lassen wir Raum frei für eine Erklärung der unregelmäßigen Bewegungen, die stattfinden, wenn die in Betracht kommende Substanz ein kontinuierliches Spektrum aussendet.

Erster Teil.

Zwei gleichartige Elektronen mit einer Hauptbedingung.

Form der Bedingungen.

5. Da die Experimente zeigen, daß klare und deutliche Spektrallinien in einem Magnetfeld erhalten werden, so ist notwendig, daß die Funktionen f von einer solchen Form sind, daß sie nicht geändert werden, wenn wir unser Koordinatensystem drehen. Wir betrachten zunächst den Fall nur zweier Teilchen, deren Koordinaten $x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2$ sind, und nehmen an, daß wir nur eine Bedingung zwischen ihnen haben: $f=0$. Wenn wir das Koordinatensystem drehen, bleiben die Abstände

der Teilchen von dem Koordinatenanfangspunkt und auch ihr Abstand voneinander konstant, d. h. die Funktionen

$$\begin{aligned}x_1^2 + y_1^2 + z_1^2 \\x_2^2 + y_2^2 + z_2^2 \\x_1 x_2 + y_1 y_2 + z_1 z_2\end{aligned}$$

bleiben ungeändert. Demgemäß muß die Funktion f die folgende Gestalt annehmen:

$$f = a(x_1^2 + y_1^2 + z_1^2) + 2b(x_1 x_2 + y_1 y_2 + z_1 z_2) + c(x_2^2 + y_2^2 + z_2^2).$$

Nun ist es natürlich, anzunehmen, daß die Elektronen, deren Schwingungen eine einzige Spektrallinie erzeugen, ähnlich und symmetrisch verbunden sind. Demgemäß werden wir annehmen, daß

$$c = a$$

ist, und der *Hauptbedingung* für den Fall zweier Elektronen die Gestalt geben

$$a(x_1^2 + y_1^2 + z_1^2 + x_2^2 + y_2^2 + z_2^2) + 2b(x_1 x_2 + y_1 y_2 + z_1 z_2) = 0.$$

Unser Theorem über quadratische Funktionen (vgl. § 4) gibt uns als *Nebenbedingungen*

$$a(x_1'^2 + y_1'^2 + z_1'^2 + x_2'^2 + y_2'^2 + z_2'^2) + 2b(x_1' x_2' + y_1' y_2' + z_1' z_2') = 0,$$

und

$$a(x_1''^2 + y_1''^2 + z_1''^2 + x_2''^2 + y_2''^2 + z_2''^2) + 2b(x_1'' x_2'' + y_1'' y_2'' + z_1'' z_2'') = 0,$$

aus denen dann folgt, daß alle höheren Differentialkoeffizienten ähnliche Bedingungen erfüllen.

Wir werden die Betrachtungen von Systemen mit einer größeren Anzahl von Elektronen für später aufschieben.

Bewegung ohne Magnetfeld.

6. Die Bewegungsgleichungen nehmen die Gestalt an

$$x_1'' + A^2 x_1 = \lambda(a x_1 + b x_2),$$

$$y_1'' + A^2 y_1 = \lambda(a y_1 + b y_2),$$

$$z_1'' + A^2 z_1 = \lambda(a z_1 + b z_2),$$

$$x_2'' + A^2 x_2 = \lambda(a x_2 + b x_1),$$

$$y_2'' + A^2 y_2 = \lambda(a y_2 + b y_1),$$

$$z_2'' + A^2 z_2 = \lambda(a z_2 + b z_1).$$

Wir wissen bereits, daß eine Schwingung möglich ist, in der $\lambda = 0$ ist. Wir werden nun zeigen, daß die Bewegungsgleichungen die Gestalt mit $\lambda = 0$ annehmen *müssen*, wenn die Nebenbedingungen erfüllt sein sollen. Dabei ergibt sich, daß, wenn kein Magnetfeld existiert, die erste Nebenbedingung als für sich allein genug ist, weil die zweite identisch erfüllt ist. Wir müssen jedoch die zweite Nebenbedingung als unabhängig betrachten, damit unsere Lösung auch vollständig sei, wenn sich das System in einem Magnetfeld befindet.

Wenn wir nun schreiben

$$H'_1(x_1 + x_2) = \xi_1, \quad H''_1(x_1 - x_2) = \xi_2,$$

und ähnlich

$$H'_1(y_1 + y_2) = \eta_1, \quad H''_1(y_1 - y_2) = \eta_2,$$

$$H'_1(z_1 + z_2) = \zeta_1, \quad H''_1(z_1 - z_2) = \zeta_2,$$

so werden unsere Gleichungen

$$\xi''_1 + A^2 \xi_1 = \lambda(a + b) \xi_1, \quad \xi''_2 + A^2 \xi_2 = \lambda(a - b) \xi_2,$$

$$\eta''_1 + A^2 \eta_1 = \lambda(a + b) \eta_1, \quad \eta''_2 + A^2 \eta_2 = \lambda(a - b) \eta_2,$$

$$\zeta''_1 + A^2 \zeta_1 = \lambda(a + b) \zeta_1, \quad \zeta''_2 + A^2 \zeta_2 = \lambda(a - b) \zeta_2.$$

Setzen wir ferner

$$H'_1 = \sqrt{\frac{a+b}{2}}, \quad H''_1 = \sqrt{\frac{b-a}{2}}.$$

Nach dem Vorkommen der Konstanten a und b in der Hauptbedingung können wir ohne wesentliche Beschränkung der Allgemeinheit annehmen, daß $b + a > 0$ und $b - a > 0$ sind.

Unsere Hauptbedingung nimmt dann die Gestalt an

$$\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2 - \xi_2^2 - \eta_2^2 - \zeta_2^2 = 0,$$

und die Nebenbedingungen werden

$$\xi_1'^2 + \eta_1'^2 + \zeta_1'^2 - \xi_2'^2 - \eta_2'^2 - \zeta_2'^2 = 0,$$

$$\xi_1''^2 + \eta_1''^2 + \zeta_1''^2 - \xi_2''^2 - \eta_2''^2 - \zeta_2''^2 = 0.$$

Nun multiplizieren wir die Bewegungsgleichungen der Reihe nach mit ξ_1 , η_1 , ζ_1 , $-\xi_2$, $-\eta_2$, $-\zeta_2$ und addieren. Wir bekommen dann

$$\begin{aligned} & \xi_1 \xi_1'' + \eta_1 \eta_1'' + \zeta_1 \zeta_1'' - \xi_2 \xi_2'' - \eta_2 \eta_2'' - \zeta_2 \zeta_2'' \\ & + (A^2 - \lambda a)(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2 - \xi_2^2 - \eta_2^2 - \zeta_2^2) \\ & - b \lambda (\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2 + \xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2) = 0. \end{aligned}$$

Wenn wir die Hauptbedingung zweimal differenzieren, bekommen wir mit Hilfe der ersten Nebenbedingung

$$\xi_1 \xi_1'' + \eta_1 \eta_1'' + \zeta_1 \zeta_1'' - \xi_2 \xi_2'' - \eta_2 \eta_2'' - \zeta_2 \zeta_2'' = 0,$$

und es folgt wegen der Hauptbedingung selbst und der letzten Formel

$$b \lambda (\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2 + \xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2) = 0,$$

aber b ist eine Konstante, die nicht gleich Null sein kann, und $\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2 + \xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2$ ist eine Summe von Quadraten von reellen Größen und kann gleichfalls nicht gleich Null sein, wenn das System in Bewegung ist. Es folgt, daß wir haben müssen

$$\lambda = 0.$$

Das System kann deshalb keine andere Bewegung haben als die, die durch die Gleichungen

$$\xi_1'' + A^2 \xi_1 = 0 \quad \text{etc.}$$

oder in Cartesianischen Koordinaten durch

$$x_1'' + A^2 x_1 = 0 \quad \text{etc.}$$

gegeben sind.

Nun ist die allgemeine Lösung dieser Gleichungen

$$x_1 = a_1 \cos At + \alpha_1 \sin At,$$

$$y_1 = b_1 \cos At + \beta_1 \sin At,$$

$$z_1 = c_1 \cos At + \gamma_1 \sin At,$$

$$x_2 = a_2 \cos At + \alpha_2 \sin At,$$

$$y_2 = b_2 \cos At + \beta_2 \sin At,$$

$$z_2 = c_2 \cos At + \gamma_2 \sin At.$$

Damit die Hauptbedingung erfüllt wird, müssen die Konstanten die folgenden Gleichungen erfüllen:

$$a(a_1^2 + b_1^2 + c_1^2 + a_2^2 + b_2^2 + c_2^2) + 2b(a_1 a_2 + b_1 b_2 + c_1 c_2) = 0,$$

$$a(\alpha_1^2 + \beta_1^2 + \gamma_1^2 + \alpha_2^2 + \beta_2^2 + \gamma_2^2) + 2b(\alpha_1 \alpha_2 + \beta_1 \beta_2 + \gamma_1 \gamma_2) = 0,$$

$$a(a_1 \alpha_1 + b_1 \beta_1 + c_1 \gamma_1 + a_2 \alpha_2 + b_2 \beta_2 + c_2 \gamma_2)$$

$$+ b(a_1 \alpha_2 + a_2 \alpha_1 + b_1 \beta_2 + b_2 \beta_1 + c_1 \gamma_2 + c_2 \gamma_1) = 0.$$

Wenn wir diese Werthe von x_1, y_1, \dots differenzieren, so finden wir, dass beide, die erste und zweite Nebenbedingung, erfüllt sind.

Zugleich erfüllen die Differentialkoeffizienten aller höheren Ordnungen eine ähnliche Bedingung und unsere Lösung ist vollständig.

Bewegung in einem Magnetfeld. Beweis, daß λ eine Konstante ist.

7. Nehmen wir an, daß die Richtung des Magnetfeldes zu der z -Achse parallel liegt, so nehmen die Bewegungsgleichungen die Gestalt an

$$\begin{aligned}x_1'' + A^2 x_1 &= k y_1' + \lambda(a x_1 + b x_2), \\y_1'' + A^2 y_1 &= -k x_1' + \lambda(a y_1 + b y_2), \\z_1'' + A^2 z_1 &= \lambda(a z_1 + b z_2), \\x_2'' + A^2 x_2 &= k y_2' + \lambda(a x_2 + b x_1), \\y_2'' + A^2 y_2 &= -k x_2' + \lambda(a y_2 + b y_1), \\z_2'' + A^2 z_2 &= \lambda(a z_2 + b z_1).\end{aligned}$$

Wenn wir dieselbe Substitution wie vorher machen, bekommen wir

$$\begin{aligned}\xi_1'' + A^2 \xi_1 &= k \eta_1' + \lambda(a + b) \xi_1, \\\eta_1'' + A^2 \eta_1 &= -k \xi_1' + \lambda(a + b) \eta_1, \\\zeta_1'' + A^2 \zeta_1 &= \lambda(a + b) \zeta_1, \\\xi_2'' + A^2 \xi_2 &= k \eta_2' + \lambda(a - b) \xi_2, \\\eta_2'' + A^2 \eta_2 &= -k \xi_2' + \lambda(a - b) \eta_2, \\\zeta_2'' + A^2 \zeta_2 &= \lambda(a - b) \zeta_2.\end{aligned}$$

Weil es in diesem System Glieder mit η_1' , ξ_1' , η_2' , ξ_2' gibt, ist es nicht länger möglich, die Methode zu verwenden, die wir benutzt haben, als kein Magnetfeld existierte, um die Natur der vollständigen Lösung dieser Gleichungen zu erforschen. Um dieses jetzt zu tun, werden wir zuerst gewisse Resultate aufschreiben, die wir durch Differentiation der Haupt- und Nebenbedingungen bekommen. Es gilt, wie leicht zu beweisen:

$$\begin{aligned}\xi_1 \xi_1' + \eta_1 \eta_1' + \zeta_1 \zeta_1' - \xi_2 \xi_2' - \eta_2 \eta_2' - \zeta_2 \zeta_2' &= 0, \\\xi_1 \xi_1'' + \eta_1 \eta_1'' + \zeta_1 \zeta_1'' - \xi_2 \xi_2'' - \eta_2 \eta_2'' - \zeta_2 \zeta_2'' &= 0, \\\xi_1 \xi_1''' + \eta_1 \eta_1''' + \zeta_1 \zeta_1''' - \xi_2 \xi_2''' - \eta_2 \eta_2''' - \zeta_2 \zeta_2''' &= 0, \\\xi_1 \xi_1'''' + \eta_1 \eta_1'''' + \zeta_1 \zeta_1'''' - \xi_2 \xi_2'''' - \eta_2 \eta_2'''' - \zeta_2 \zeta_2'''' &= 0.\end{aligned}$$

Nun multiplizieren wir die Bewegungsgleichungen der Reihe nach mit $\xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1, -\xi'_2, -\eta'_2, -\zeta'_2$ und addieren. Wir bekommen dann

$$\begin{aligned} & \xi'_1 \xi'_1 + \eta'_1 \eta'_1 + \zeta'_1 \zeta'_1 - \xi'_2 \xi'_2 - \eta'_2 \eta'_2 - \zeta'_2 \zeta'_2 \\ & + (A^2 - \lambda a) \{ \xi'_1 \xi'_1 + \eta'_1 \eta'_1 + \zeta'_1 \zeta'_1 - \xi'_2 \xi'_2 - \eta'_2 \eta'_2 - \zeta'_2 \zeta'_2 \} \\ & - b \lambda \{ \xi'_1 \xi'_1 + \eta'_1 \eta'_1 + \zeta'_1 \zeta'_1 + \xi'_2 \xi'_2 + \eta'_2 \eta'_2 + \zeta'_2 \zeta'_2 \} = 0. \end{aligned}$$

Hieraus folgt mit Hilfe des vorigen Systemes, daß entweder $\lambda = 0$ oder

$$\xi'_1 \xi'_1 + \eta'_1 \eta'_1 + \zeta'_1 \zeta'_1 + \xi'_2 \xi'_2 + \eta'_2 \eta'_2 + \zeta'_2 \zeta'_2 = 0$$

sein muß.

Nun ist $\lambda = 0$ ein spezieller Fall von $\lambda = \text{Konstante}$. Wir werden aber zeigen, daß, wenn der zweite Faktor gleich Null ist, daß dann auch λ eine Konstante ist nach der Zeit; der Fall $\lambda = 0$ kann deshalb außer Betracht bleiben.

Nehmen wir diesen zweiten Faktor gleich Null, so bekommen wir durch Differentiation:

$$\begin{aligned} & \xi'_1 \xi''_1 + \eta'_1 \eta''_1 + \zeta'_1 \zeta''_1 + \xi'_2 \xi''_2 + \eta'_2 \eta''_2 + \zeta'_2 \zeta''_2 \\ & + \xi'^2_1 + \eta'^2_1 + \zeta'^2_1 + \xi'^2_2 + \eta'^2_2 + \zeta'^2_2 = 0. \end{aligned}$$

Weiter bekommen wir durch Differentiation der Bewegungsgleichungen nach der Zeit, durch Multiplikation mit bezw. $\xi''_1, \eta''_1, \zeta''_1, -\xi''_2, -\eta''_2, -\zeta''_2$, und Addition:

$$\begin{aligned} & \xi''_1 \xi''_1 + \eta''_1 \eta''_1 + \zeta''_1 \zeta''_1 - \xi''_2 \xi''_2 - \eta''_2 \eta''_2 - \zeta''_2 \zeta''_2 \\ & + (A^2 - \lambda a) \{ \xi''_1 \xi''_1 + \eta''_1 \eta''_1 + \zeta''_1 \zeta''_1 - \xi''_2 \xi''_2 - \eta''_2 \eta''_2 - \zeta''_2 \zeta''_2 \} \\ & - b \lambda \{ \xi''_1 \xi''_1 + \eta''_1 \eta''_1 + \zeta''_1 \zeta''_1 + \xi''_2 \xi''_2 + \eta''_2 \eta''_2 + \zeta''_2 \zeta''_2 \} \\ & - a \frac{d\lambda}{dt} \{ \xi''_1 \xi''_1 + \eta''_1 \eta''_1 + \zeta''_1 \zeta''_1 - \xi''_2 \xi''_2 - \eta''_2 \eta''_2 - \zeta''_2 \zeta''_2 \} \\ & - b \frac{d\lambda}{dt} \{ \xi''_1 \xi''_1 + \eta''_1 \eta''_1 + \zeta''_1 \zeta''_1 + \xi''_2 \xi''_2 + \eta''_2 \eta''_2 + \zeta''_2 \zeta''_2 \} = 0. \end{aligned}$$

So folgt, daß

$$\begin{aligned} & \lambda \{ \xi''_1 \xi''_1 + \eta''_1 \eta''_1 + \zeta''_1 \zeta''_1 + \xi''_2 \xi''_2 + \eta''_2 \eta''_2 + \zeta''_2 \zeta''_2 \} \\ & + \frac{d\lambda}{dt} \{ \xi''_1 \xi''_1 + \eta''_1 \eta''_1 + \zeta''_1 \zeta''_1 + \xi''_2 \xi''_2 + \eta''_2 \eta''_2 + \zeta''_2 \zeta''_2 \} = 0. \end{aligned}$$

Wenn wir nun den Wert, den wir schon für

$$\xi'_1 \xi'_1 + \eta'_1 \eta'_1 + \zeta'_1 \zeta'_1 + \xi'_2 \xi'_2 + \eta'_2 \eta'_2 + \zeta'_2 \zeta'_2$$

gefunden haben, substituieren, so erhalten wir:

$$\lambda \{\xi_1' \xi_1'' + \eta_1' \eta_1'' + \zeta_1' \zeta_1'' + \xi_2' \xi_2'' + \eta_2' \eta_2'' + \zeta_2' \zeta_2''\} \\ - \frac{d\lambda}{dt} \{\xi_1'^2 + \eta_1'^2 + \zeta_1'^2 + \xi_2'^2 + \eta_2'^2 + \zeta_2'^2\} = 0,$$

oder

$$\frac{2 d\lambda}{\lambda} = \frac{d\{\xi_1'^2 + \eta_1'^2 + \zeta_1'^2 + \xi_2'^2 + \eta_2'^2 + \zeta_2'^2\}}{\xi_1'^2 + \eta_1'^2 + \zeta_1'^2 + \xi_2'^2 + \eta_2'^2 + \zeta_2'^2}.$$

Durch Integration bekommen wir

$$\ln \lambda^2 = \ln \{\xi_1'^2 + \eta_1'^2 + \zeta_1'^2 + \xi_2'^2 + \eta_2'^2 + \zeta_2'^2\} + \text{const.}$$

oder

$$\lambda^2 = C \{\xi_1'^2 + \eta_1'^2 + \zeta_1'^2 + \xi_2'^2 + \eta_2'^2 + \zeta_2'^2\}.$$

Darauf multiplizieren wir die Bewegungsgleichungen der Reihe nach mit ξ_1' , η_1' , ζ_1' , ξ_2' , η_2' , ζ_2' und addieren.

Wir finden:

$$\xi_1' \xi_1'' + \eta_1' \eta_1'' + \zeta_1' \zeta_1'' + \xi_2' \xi_2'' + \eta_2' \eta_2'' + \zeta_2' \zeta_2'' \\ + (A^2 - \lambda a) \{\xi_1' \xi_1' + \eta_1' \eta_1' + \zeta_1' \zeta_1' + \xi_2' \xi_2' + \eta_2' \eta_2' + \zeta_2' \zeta_2'\} \\ - b \lambda \{\xi_1' \xi_1' + \eta_1' \eta_1' + \zeta_1' \zeta_1' - \xi_2' \xi_2' - \eta_2' \eta_2' - \zeta_2' \zeta_2'\} = 0.$$

Aber es gilt

$$\xi_1' \xi_1'' + \eta_1' \eta_1'' + \zeta_1' \zeta_1'' + \xi_2' \xi_2'' + \eta_2' \eta_2'' + \zeta_2' \zeta_2'' = \frac{1}{2C} \frac{d\lambda^2}{dt}$$

und die anderen Glieder sind Null. So folgt

$$\frac{1}{2C} \frac{d\lambda^2}{dt} = 0$$

oder

$$\lambda = \text{const.}$$

Hiernach muß in allen Lösungen, in denen die Nebenbedingungen erfüllt sind, λ gleich einer Konstanten sein.

Es ist zu beachten, daß, wenn

$$\xi_1' \xi_1' + \eta_1' \eta_1' + \zeta_1' \zeta_1' + \xi_2' \xi_2' + \eta_2' \eta_2' + \zeta_2' \zeta_2' = 0$$

und

$$\xi_1' \xi_1' + \eta_1' \eta_1' + \zeta_1' \zeta_1' - \xi_2' \xi_2' - \eta_2' \eta_2' - \zeta_2' \zeta_2' = 0$$

sind, dann gilt

$$\xi_1' \xi_1' + \eta_1' \eta_1' + \zeta_1' \zeta_1' = 0$$

und

$$\xi_2' \xi_2' + \eta_2' \eta_2' + \zeta_2' \zeta_2' = 0.$$

Diese Ausdrücke müssen also gleich Null sein für alle Lösungen, in denen λ nicht Null ist.

Lösung der Bewegungsgleichungen in einem Magnetfelde.

8. Wir haben bewiesen, daß λ eine Konstante sein muß, aber wir haben noch nicht die Werte bestimmt, die λ haben kann. Die allgemeine Lösung der Differentialgleichungen für $\xi_1, \eta_1, \zeta_1, \xi_2, \eta_2, \zeta_2$, wenn wir λ nur als eine Konstante annehmen und uns nicht darum kümmern, ob die Bedingungen erfüllt sind oder nicht, sind gegeben durch

$$\xi_1 = a_1 \cos(q_1 t + \alpha_1) + b_1 \cos(q'_1 t + \beta_1),$$

$$\eta_1 = -a_1 \sin(q_1 t + \alpha_1) - b_1 \sin(q'_1 t + \beta_1),$$

$$\zeta_1 = c_1 \cos(p_1 t + \gamma_1),$$

$$\xi_2 = a_2 \cos(q_2 t + \alpha_2) + b_2 \cos(q'_2 t + \beta_2),$$

$$\eta_2 = -a_2 \sin(q_2 t + \alpha_2) - b_2 \sin(q'_2 t + \beta_2),$$

$$\zeta_2 = c_2 \cos(p_2 t + \gamma_2),$$

in denen

$$p_1 = \sqrt{A^2 - \lambda(a+b)}, \quad p_2 = \sqrt{A^2 - \lambda(a-b)},$$

$$q_1 = \frac{k + \sqrt{k^2 + 4\{A^2 - \lambda(a+b)\}}}{2}, \quad q_2 = \frac{k + \sqrt{k^2 + 4\{A^2 - \lambda(a-b)\}}}{2},$$

$$q'_1 = \frac{k - \sqrt{k^2 + 4\{A^2 - \lambda(a+b)\}}}{2}, \quad q'_2 = \frac{k - \sqrt{k^2 + 4\{A^2 - \lambda(a-b)\}}}{2}.$$

Aus ihnen folgt

$$\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2 - \xi_2^2 - \eta_2^2 - \zeta_2^2 =$$

$$a_1^2 + b_1^2 + 2a_1 b_1 \cos\{(q_1 - q'_1)t + \alpha_1 - \beta_1\} + c_1^2 \cos^2(p_1 t + \gamma_1) \\ - a_2^2 - b_2^2 - 2a_2 b_2 \cos\{(q_2 - q'_2)t + \alpha_2 - \beta_2\} - c_2^2 \cos^2(p_2 t + \gamma_2).$$

Wenn wir die Ausdrücke für $\xi_1, \eta_1, \zeta_1 \dots$ differenzieren, so bekommen wir in ähnlicher Weise

$$\xi_1'^2 + \eta_1'^2 + \zeta_1'^2 - \xi_2'^2 - \eta_2'^2 - \zeta_2'^2 =$$

$$a_1^2 q_1^2 + b_1^2 q_1'^2 + 2a_1 b_1 q_1 q_1' \cos\{(q_1 - q'_1)t + \alpha_1 - \beta_1\} + c_1^2 p_1^2 \sin^2(p_1 t + \gamma_1) \\ - a_2^2 q_2^2 - b_2^2 q_2'^2 - 2a_2 b_2 q_2 q_2' \cos\{(q_2 - q'_2)t + \alpha_2 - \beta_2\} - c_2^2 p_2^2 \sin^2(p_2 t + \gamma_2)$$

und analog

$$\xi_1''^2 + \eta_1''^2 + \zeta_1''^2 - \xi_2''^2 - \eta_2''^2 - \zeta_2''^2 =$$

$$a_1^2 q_1^4 + b_1^2 q_1'^4 + 2a_1 b_1 q_1^3 q_1' \cos\{(q_1 - q'_1)t + \alpha_1 - \beta_1\} + c_1^2 p_1^4 \cos^2(p_1 t + \gamma_1) \\ - a_2^2 q_2^4 - b_2^2 q_2'^4 - 2a_2 b_2 q_2^3 q_2' \cos\{(q_2 - q'_2)t + \alpha_2 - \beta_2\} - c_2^2 p_2^4 \cos^2(p_2 t + \gamma_2).$$

Nun haben wir bei der Untersuchung der Form von λ bemerkt, daß der Wert $\lambda = 0$ möglich ist.

Wenn wir $\lambda = 0$ setzen, haben wir

$$q_1 = q_2 = \frac{k + \sqrt{k^2 + 4A^2}}{2},$$

$$q'_1 = q'_2 = \frac{k - \sqrt{k^2 + 4A^2}}{2},$$

$$p_1 = p_2 = A.$$

Hier ist nur nötig

$$a_1^2 = a_2^2, \quad b_1^2 = b_2^2, \quad \alpha_1 - \beta_1 = \alpha_2 - \beta_2, \quad c_1^2 = c_2^2, \quad \gamma_1 = \gamma_2$$

zu machen, und die Bedingungen sind alle erfüllt.

Weiter, wenn λ irgend einen anderen konstanten Wert als Null hat, so haben wir gesehen, daß

$$\xi_1 \xi'_1 + \eta_1 \eta'_1 + \zeta_1 \zeta'_1 = 0, \quad \xi_2 \xi'_2 + \eta_2 \eta'_2 + \zeta_2 \zeta'_2 = 0.$$

Nun ist

$$\begin{aligned} & \xi_1 \xi'_1 + \eta_1 \eta'_1 + \zeta_1 \zeta'_1 = \\ & -a_1 b_1 (q_1 - q'_1) \sin \{ (q_1 - q'_1) t + \alpha_1 - \beta_1 \} - \frac{p_1 c_1^2}{2} \sin (2 p_1 t + 2 \gamma_1). \end{aligned}$$

Man erkennt aber leicht, daß diese beiden Glieder einander nicht aufheben können, da das erfordern würde, daß ihre Perioden dieselben, oder $4 p_1^2 = (q_1 - q'_1)^2$ wäre. Dieses gibt $k^2 = 0$ oder mit anderen Worten kein Magnetfeld.

Da nun die Glieder einander nicht aufheben können, müssen beide einzeln gleich Null sein. So folgt

$$c_1 = 0$$

und entweder

$$a_1 = 0 \quad \text{oder} \quad b_1 = 0.$$

In ähnlicher Weise finden wir, daß

$$c_2 = 0$$

und entweder

$$a_2 = 0 \quad \text{oder} \quad b_2 = 0$$

sein muß. So müssen wir haben entweder

$$a_1^2 = a_2^2 \quad q_1^2 = q_2^2$$

oder

$$b_1^2 = b_2^2 \quad q_1'^2 = q_2'^2$$

oder

$$a_1^2 = b_2^2 \quad q_1^2 = q_2'^2$$

oder

$$a_2^2 = b_1^2 \quad q_2^2 = q_1'^2.$$

Aber q_1 und q'_1 sind die zwei Wurzeln der Gleichung

$$\theta^2 - k\theta - A^2 + \lambda(a+b) = 0$$

und q_2 und q'_2 sind die zwei Wurzeln der Gleichung

$$\Phi^2 - k\Phi - A^2 + \lambda(a-b) = 0.$$

Wenn dann $\theta^2 = \Phi^2$, haben wir

$$k\theta - \lambda b = k\Phi + \lambda b.$$

Wenn $\theta = \Phi$, gibt dieses $\lambda = 0$, ein Fall, den wir schon betrachtet haben.

Wenn $\theta = -\Phi$, haben wir

$$\theta = \frac{\lambda b}{k},$$

woraus folgt

$$\frac{b^2 \lambda^2}{k^2} + a\lambda - A^2 = 0,$$

$$\lambda = \frac{-ak^2 \pm k\sqrt{a^2 k^2 + 4b^2 A^2}}{2b^2},$$

und somit

$$\theta = \frac{-ak \pm \sqrt{a^2 k^2 + 4b^2 A^2}}{2b}.$$

So erhalten wir die übrig bleibenden Lösungen, wenn wir schreiben

$$q_1 = \frac{-ak + \sqrt{a^2 k^2 + 4b^2 A^2}}{2b} = -q'_1,$$

$$a_1^2 = b_1^2, \quad a_2 = 0, \quad b_1 = 0$$

und

$$q'_1 = \frac{-ak - \sqrt{a^2 k^2 + 4b^2 A^2}}{2b} = -q_2,$$

$$a_2^2 = b_1^2, \quad a_1 = 0, \quad b_2 = 0.$$

Zusammenfassung der Resultate.

9. Wir haben so die vollständige Lösung des Problems der Bewegung in einem Magnetfeld bekommen und dabei die folgenden Frequenzen gefunden:

Dieselben wie im einfachen Zeemaneffekte	$\left\{ \begin{array}{l} A \text{ In Richtung der magnet. Kraft schwingend.} \\ \left \frac{k + \sqrt{k^2 + 4 A^2}}{2} \right \\ \left \frac{k - \sqrt{k^2 + 4 A^2}}{2} \right \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Senkrecht zu der} \\ \text{Richtung der magne-} \\ \text{tischen Kraft} \\ \text{schwingend.} \end{array} \right\}$
Neue Frequenzen	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{-a k + \sqrt{a^2 k^2 + 4 b^2 A^2}}{2 b} \\ \frac{-a k - \sqrt{a^2 k^2 + 4 b^2 A^2}}{2 b} \end{array} \right\}$	

Die ersten drei dieser Schwingungen entsprechen demselben λ , lassen sich also superponieren, ohne daß die Bedingungen verletzt werden; die letzten zwei, weil sie durch verschiedene Werte von λ gegeben sind, superponieren sich weder untereinander noch mit den früheren. Was die Polarisationsfrage betrifft, so scheint es klar, daß, wenn die Erregungen, die die verschiedenen Elektronen erzeugen, sich in größerer Entfernung superponieren lassen, und daß dann, wenn die Amplitude ihrer Schwingungen gegen die Wellenlänge klein ist, die Erregungen, die diesen Schwingungen entsprechen, irgend einen Punkt des Raumes erreichen werden ohne merkbare relative Phasenänderung. Weil demnach die Elektronen als ähnlich betrachtet werden, kann eine Bewegung, bei der der Schwerpunkt ruhig bleibt, nahezu keine Ausstrahlung geben, und für alle anderen muß der Effekt in größerer Entfernung derselbe, wie der Bewegung des Schwerpunktes sein. Letztere ist sofort angebar, weil

$$\xi_1 = \sqrt{\frac{a+b}{2}}(x_1 + x_2), \quad \eta_1 = \sqrt{\frac{a+b}{2}}(y_1 + y_2),$$

$$\zeta_1 = \sqrt{\frac{a+b}{2}}(z_1 + z_2).$$

So geben die Schwingungen des Vektors ξ_1, η_1, ζ_1 die Polarisationen.

In der ersten der oben gegebenen Formeln (1) bis (5) ist die Schwingung dieses Vektors in der Richtung der magnetischen Kraft. In der zweiten und vierten ist die Schwingung dieses Vektors eine zirkuläre um die Richtung der magnetischen Kraft in einem Sinne, während in der dritten und fünften sie

auch zirkulär ist, aber im entgegengesetzten Sinne. Folglich, wenn wir längs der Kraftlinien beobachten, wird die erste Schwingung nicht sichtbar sein, während die anderen vier zirkular-polarisiert erscheinen werden, die zweite und vierte in einen und die dritte und fünfte im anderen Sinne. Beobachtet man normal zu den Kraftlinien, so wird die erste Schwingung als lineärpolarisiert erscheinen in einer Ebene, die senkrecht ist zu der Richtung des Feldes, während die letzten vier Schwingungen als lineärpolarisiert erscheinen werden in einer Ebene, die mit der Richtung des Feldes parallel ist.

Zweiter Teil.

Systeme von drei und vier Elektronen.

Mögliche symmetrische Gestalten der Hauptbedingung bei drei und vier Elektronen.

10. Wir haben schon gesehen, daß, wenn eine Anzahl Teilchen gekoppelt sind durch eine Bedingung von der Gestalt

$$\sum a_i (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2) + 2 \sum b_{12} (x_1 x_2 + y_1 y_2 + z_1 z_2) = 0$$

(wo die \sum die Summationen mit Bezug auf alle Elektronen bedeuten), daß dann das System mit derselben Periode schwingen kann, wie ohne diese Einschränkung.

Es ist natürlich anzunehmen, daß die Elektronen, die durch ihre Schwingungen eine einzige Spektrallinie erzeugen, ähnlich und ähnlich verknüpft sind.

Unter dieser Voraussetzung nimmt für den Fall von drei Elektronen die Bedingung die Gestalt

$$a \{S x_1^2 + S x_2^2 + S x_3^2\} + 2b \{S x_1 x_2 + S x_2 x_3 + S x_3 x_1\} = 0$$

an; wobei $S x_i^2$ statt $x_i^2 + y_i^2 + z_i^2$; $S x_1 x_2$ statt $x_1 x_2 + y_1 y_2 + z_1 z_2$ u. s. w. geschrieben ist.

Für den Fall von vier Elektronen jedoch ist es nicht mehr nötig, daß alle b gleich sind.

Die Koordinaten jedes Elektrons kommen in diesem Falle mit drei b zusammen vor: z. B. x_1 kommt mit b_{12} , b_{13} , b_{14} vor, und für jedes Elektron muß die Gruppe von drei Koeffizienten dieselbe sein. Wenn

$$b_{12} = b_{34}, \quad b_{13} = b_{24}, \quad b_{14} = b_{23}$$

ist, so ist diese Bedingung erfüllt und wir bekommen

$$\begin{aligned} a \{S x_1^2 + S x_2^2 + S x_3^2 + S x_4^2\} + 2 b_{12} \{S x_1 x_2 + S x_3 x_4\} \\ + 2 b_{13} \{S x_1 x_3 + S x_2 x_4\} \\ + 2 b_{14} \{S x_1 x_4 + S x_2 x_3\} = 0. \end{aligned}$$

Die Verhältnisse $b_{12}:b_{13}:b_{14}$ sind ganz willkürlich und wir können leicht zeigen, daß dieses die allgemeinste Bedingung ist, die Symmetrie von dieser Art besitzt, wobei jedes Elektron eine ähnliche Rolle spielt.

Die oben gegebene allgemeine Form der Hauptbedingung läßt sich schreiben:

$$\begin{aligned} A S(x_1 + x_2 + x_3 + x_4)^2 + B S(x_1 + x_2 - x_3 - x_4)^2 \\ + C S(x_1 - x_2 + x_3 - x_4)^2 + D S(x_1 - x_2 - x_3 + x_4)^2 = 0. \end{aligned}$$

Soll dies mit der ersten Gleichung identisch sein, dann muß gelten:

$$\begin{aligned} a &= A + B + C + D, & b_{12} &= A + B - C - D, \\ b_{13} &= A - B + C - D, & b_{14} &= A - B - C + D. \end{aligned}$$

Nun ist durch Betrachtungen, die sich auf die hier benutzte Methode gründen, leicht *qualitativ* zu ersehen, was wir für einen Effekt in den verschiedenen Fällen bekommen würden, und weil wir *qualitative* Übereinstimmung mit der Beobachtung haben müssen, ehe wir *quantitative* Übereinstimmung erwarten können, so werde ich kurz erörtern, warum ich den speziellen im weiteren gebrauchten Bedingungstypus wähle. Erstens gibt es, was die Beobachtung betrifft, gewisse Linien, die in solcher Weise zerlegt sind, daß die mittlere Linie und die zwei äußeren Linien des einfachen Zeemantriplets je durch drei Linien ersetzt sind, so daß es im ganzen *neun* Linien gibt.

Damit nun die mittlere Linie durch mehrere ersetzt werden soll, ist es nötig, daß wenigstens eine der drei Größen B, C, D gleich A sei.

Wir können $B = A$ annehmen. Wenn dann C und D voneinander und von A verschieden sind und wenn weiter die Vorzeichen von C und D die entgegengesetzten derjenigen von A sind, so bekommen wir im allgemeinen *elf* Linien.

Im Falle, daß das Vorzeichen von C oder D dasselbe wie das von A ist, bekommen wir *elf* Schwingungsperioden,

aber von diesen elf Schwingungen strahlen nur sieben, und so bekommen wir nur *sieben* Linien.

Wenn $C = D$ ist, so müssen beide das entgegengesetzte Vorzeichen zu A und B haben, sonst ist keine reelle Bewegung möglich. In diesem Falle bekommen wir *neun* Linien, und die Bedingung nimmt die Gestalt

$$a \{Sx_1^2 + Sx_2^2 + Sx_3^2 + Sx_4^2\} + 2b \{Sx_1x_2 + Sx_3x_4\} = 0$$

an. Wenn zwei der Größen B, C, D gleich A sein sollten, dann muß die dritte verschieden und mit entgegengesetztem Vorzeichen versehen sein, wenn eine reelle Bewegung stattfinden soll. In diesem Falle bekommen wir wiederum nur *sieben* Linien.

So ist der einzige Fall, wo wir gemäß den oben gegebenen Beobachtungen *neun* Linien erhalten, der, wo die Bedingung die Gestalt

$$a \{Sx_1^2 + Sx_2^2 + Sx_3^2 + Sx_4^2\} + 2b \{Sx_1x_2 + Sx_3x_4\} = 0$$

annimmt.

Wir werden zeigen, daß diese Form nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ Übereinstimmung mit den Beobachtungen ergibt.

Theorie einer Spektrallinie, die in einem Magnetfeld neun Komponenten zeigt. Bewegung ohne Magnetfeld.

11. Wir haben Gründe angegeben, weshalb wir in diesem Fall die Form der Hauptbedingung annehmen als:

$$a(x_1^2 + y_1^2 + z_1^2 + x_2^2 + y_2^2 + z_2^2 + x_3^2 + y_3^2 + z_3^2 + x_4^2 + y_4^2 + z_4^2) + 2b(x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2 + x_3x_4 + y_3y_4 + z_3z_4) = 0.$$

Unser Theorem über quadratische Funktionen zeigt in diesem Fall *fünf* Nebenbedingungen an, die von der oben gegebenen Formel abgeleitet sind, indem wir für $x_1, y_1, z_1 \dots$ ihre Differentialkoeffizienten nach der Zeit bis zu denen der fünften Ordnung substituieren.

Wenn diese Bedingungen erfüllt sind, dann folgt, daß Differentialkoeffizienten aller höheren Ordnungen dieselbe Gleichung erfüllen.

Die Methode unseres Verfahrens in dem Falle von vier Elektronen ist mit der in dem Fall von zwei Elektronen ganz

analog, aber es gibt darin einige wichtige Unterschiede. Die Bewegungsgleichungen ohne Magnetfeld nehmen die Gestalt an

$$\left. \begin{aligned} x_1'' + A^2 x_1 &= \lambda (a x_1 + b x_3) \\ x_2'' + A^2 x_2 &= \lambda (a x_2 + b x_1) \\ x_3'' + A^2 x_3 &= \lambda (a x_3 + b x_4) \\ x_4'' + A^2 x_4 &= \lambda (a x_4 + b x_3) \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{mit ähnlichen} \\ y\text{- und} \\ x\text{-Gleichungen.} \end{array}$$

In diesem Fall setzen wir

$$\frac{\sqrt{a+b}}{2} (x_1 + x_2 + x_3 + x_4) = \xi_1,$$

$$\frac{\sqrt{a+b}}{2} (x_1 + x_2 - x_3 - x_4) = \xi_2,$$

$$\frac{\sqrt{b-a}}{2} (x_1 - x_2 + x_3 - x_4) = \xi_3,$$

$$\frac{\sqrt{b-a}}{2} (x_1 - x_2 - x_3 + x_4) = \xi_4,$$

mit ähnlichen Ausdrücken mit y und z . Dabei ist es, wie in dem Falle zweier Elektronen, nötig, daß $b^2 - a^2$ positiv ist, wenn eine reelle Bewegung möglich sein soll, oder mit anderen Worten $b - a$ und $b + a$ müssen dieselben, und zwar positive Vorzeichen haben.

Hiernach nimmt die Hauptbedingung die Form an

$$\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2 + \xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2 - \xi_3^2 - \eta_3^2 - \zeta_3^2 - \xi_4^2 - \eta_4^2 - \zeta_4^2 = 0$$

und die Nebenbedingungen erhalten eine ähnliche Gestalt.

Nun können wir in einer ganz ähnlichen Weise wie in dem Falle zweier Elektronen beweisen, daß, wenn die erste Nebenbedingung erfüllt sein soll, dann, wenn die Bewegung ohne Magnetfeld stattfindet, wir

$$\lambda = 0$$

haben müssen.

Die Lösungen der Bewegungsgleichungen nehmen deshalb die Gestalt an

$$\begin{aligned} x_1 &= a_1 \cos At + \alpha_1 \sin At, & y_1 &= b_1 \cos At + \beta_1 \sin At, \\ z_1 &= c_1 \cos At + \gamma_1 \sin At, & \text{u. s. f.,} \end{aligned}$$

wobei

$$a \sum (a_1^2 + b_1^2 + c_1^2) + 2b(a_1 a_2 + b_1 b_2 + c_1 c_2 + a_3 a_4 + b_3 b_4 + c_3 c_4) = 0$$

$$a \sum (\alpha_1^2 + \beta_1^2 + \gamma_1^2) + 2b(\alpha_1 \alpha_2 + \beta_1 \beta_2 + \gamma_1 \gamma_2 + \alpha_3 \alpha_4 + \beta_3 \beta_4 + \gamma_3 \gamma_4) = 0$$

$$a \sum (a_1 \alpha_1 + b_1 \beta_1 + c_1 \gamma_1) + b(a_1 \alpha_2 + a_2 \alpha_1 + b_1 \beta_2 + b_2 \beta_1 + c_1 \gamma_2 + c_2 \gamma_1 + a_3 \alpha_4 + a_4 \alpha_3 + b_3 \beta_4 + b_4 \beta_3 + c_3 \gamma_4 + c_4 \gamma_3) = 0.$$

Wenn wir diese Werte von $x_1, y_1, z_1 \dots$ differenzieren, so finden wir, daß die Nebenbedingungen identisch erfüllt sind, und deshalb ist unsere Lösung vollständig.

Bewegung in einem Magnetfelde. Schwingungen, bei denen $\lambda = 0$ ist.

12. Die Bewegungsgleichungen in einem Magnetfelde nehmen die Gestalt an

$$x_1'' + A^2 x_1 = h y_1' + \lambda(a x_1 + b x_2),$$

$$y_1'' + A^2 y_1 = -h x_1' + \lambda(a y_1 + b y_2),$$

$$z_1'' + A^2 z_1 = \lambda(a z_1 + b z_2);$$

$$x_2'' + A^2 x_2 = h y_2' + \lambda(a x_2 + b x_1),$$

$$y_2'' + A^2 y_2 = -h x_2' + \lambda(a y_2 + b y_1),$$

$$z_2'' + A^2 z_2 = \lambda(a z_2 + b z_1);$$

ähnliche Gleichungen gelten mit $x_3, y_3, z_3, x_4, y_4, z_4$.

Wenn wir $\xi_1, \eta_1, \zeta_1 \dots$ als Koordinaten einführen, so werden diese Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} \xi_1'' + A^2 \xi_1 &= h \eta_1' + \lambda(a + b) \xi_1, \\ \eta_1'' + A^2 \eta_1 &= -h \xi_1' + \lambda(a + b) \eta_1, \\ \zeta_1'' + A^2 \zeta_1 &= \lambda(a + b) \zeta_1, \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{und ähnliche} \\ \text{Gleichungen mit} \\ \xi_2, \eta_2, \zeta_2. \end{array}$$

$$\left. \begin{aligned} \xi_3'' + A^2 \xi_3 &= h \eta_3' + \lambda(a - b) \xi_3, \\ \eta_3'' + A^2 \eta_3 &= -h \xi_3' + \lambda(a - b) \eta_3, \\ \zeta_3'' + A^2 \zeta_3 &= \lambda(a - b) \zeta_3, \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{und ähnliche} \\ \text{Gleichungen mit} \\ \xi_4, \eta_4, \zeta_4. \end{array}$$

In einer ganz ähnlichen Weise wie bei zwei Elektronen können wir beweisen, daß, wenn die ersten zwei Nebenbedingungen erfüllt sein sollen, wir

$$\lambda = \text{Konst.}$$

haben müssen.

Die allgemeine Lösung der Differentialgleichungen, wenn wir einfach λ gleich einer Konstante annehmen, ist

$$\xi_1 = a_1 \cos(q_1 t + \alpha_1) + b_1 \cos(q'_1 t + \beta_1),$$

$$\eta_1 = -a_1 \sin(q_1 t + \alpha_1) - b_1 \sin(q'_1 t + \beta_1),$$

$$\zeta_1 = c_1 \cos(p_1 t + \gamma_1);$$

$$\xi_2 = a_2 \cos(q_2 t + \alpha_2) + b_2 \cos(q'_2 t + \beta_2),$$

$$\eta_2 = -a_2 \sin(q_2 t + \alpha_2) - b_2 \sin(q'_2 t + \beta_2),$$

$$\zeta_2 = c_2 \cos(p_2 t + \gamma_2);$$

$$\xi_3 = a_3 \cos(q_3 t + \alpha_3) + b_3 \cos(q'_3 t + \beta_3),$$

$$\eta_3 = -a_3 \sin(q_3 t + \alpha_3) - b_3 \sin(q'_3 t + \beta_3),$$

$$\zeta_3 = c_3 \cos(p_3 t + \gamma_3);$$

$$\xi_4 = a_4 \cos(q_4 t + \alpha_4) + b_4 \cos(q'_4 t + \beta_4),$$

$$\eta_4 = -a_4 \sin(q_4 t + \alpha_4) - b_4 \sin(q'_4 t + \beta_4),$$

$$\zeta_4 = c_4 \cos(p_4 t + \gamma_4),$$

wobei

$$q_1 = \frac{k + \sqrt{k^2 + 4\{A^2 - \lambda(a+b)\}}}{2} = q_2,$$

$$q'_1 = \frac{k - \sqrt{k^2 + 4\{A^2 - \lambda(a+b)\}}}{2} = q'_2,$$

$$q_3 = \frac{k + \sqrt{k^2 + 4\{A^2 - \lambda(a-b)\}}}{2} = q_4,$$

$$q'_3 = \frac{k - \sqrt{k^2 + 4\{A^2 - \lambda(a-b)\}}}{2} = q'_4,$$

$$p_1 = \sqrt{A^2 - \lambda(a+b)} = p_2,$$

$$p_3 = \sqrt{A^2 - \lambda(a-b)} = p_4.$$

Hieraus folgt

$$\begin{aligned} & \xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2 + \xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2 - \xi_3^2 - \eta_3^2 - \zeta_3^2 - \xi_4^2 - \eta_4^2 - \zeta_4^2 \\ &= a_1^2 + b_1^2 + 2a_1 b_1 \cos\{(q_1 - q'_1)t + \alpha_1 - \beta_1\} + c_1^2 \cos^2(p_1 t + \gamma_1) \\ &+ a_2^2 + b_2^2 + 2a_2 b_2 \cos\{(q_1 - q'_1)t + \alpha_2 - \beta_2\} + c_2^2 \cos^2(p_1 t + \gamma_2) \\ &- a_3^2 - b_3^2 - 2a_3 b_3 \cos\{(q_3 - q'_3)t + \alpha_3 - \beta_3\} - c_3^2 \cos^2(p_3 t + \gamma_3) \\ &- a_4^2 - b_4^2 - 2a_4 b_4 \cos\{(q_3 - q'_3)t + \alpha_4 - \beta_4\} - c_4^2 \cos^2(p_3 t + \gamma_4), \end{aligned}$$

und in ähnlicher Weise

$$\begin{aligned} & \xi_1'^2 + \eta_1'^2 + \zeta_1'^2 + \xi_2'^2 + \eta_2'^2 + \zeta_2'^2 - \xi_3'^2 - \eta_3'^2 - \zeta_3'^2 - \xi_4'^2 - \eta_4'^2 - \zeta_4'^2 \\ & = a_1^2 q_1^2 + b_1^2 q_1'^2 + 2 a_1 b_1 q_1 q_1' \cos\{(q_1 - q_1')t + \alpha_1 - \beta_1\} + c_1^2 p_1^2 \sin^2(p_1 t + \gamma_1) \\ & + a_2^2 q_1^2 + b_2^2 q_1'^2 + 2 a_2 b_2 q_1 q_1' \cos\{(q_1 - q_1')t + \alpha_2 - \beta_2\} + c_2^2 p_1^2 \sin^2(p_1 t + \gamma_2) \\ & - a_3^2 q_3^2 - b_3^2 q_3'^2 - 2 a_3 b_3 q_3 q_3' \cos\{(q_3 - q_3')t + \alpha_3 - \beta_3\} - c_3^2 p_3^2 \sin^2(p_3 t + \gamma_3) \\ & - a_4^2 q_3^2 - b_4^2 q_3'^2 - 2 a_4 b_4 q_3 q_3' \cos\{(q_3 - q_3')t + \alpha_4 - \beta_4\} - c_4^2 p_3^2 \sin^2(p_3 t + \gamma_4). \end{aligned}$$

Die anderen Ausdrücke, wie z. B.

$$\xi_1''^2 + \eta_1''^2 + \zeta_1''^2 + \xi_2''^2 + \eta_2''^2 + \zeta_2''^2 - \xi_3''^2 - \eta_3''^2 - \zeta_3''^2 - \xi_4''^2 - \eta_4''^2 - \zeta_4''^2,$$

nehmen eine analoge Gestalt an.

Nun haben wir wie bei zwei Elektronen, wenn wir

$$\lambda = 0$$

setzen

$$q_1 = q_3, \quad q_1' = q_3', \quad p_1 = p_3.$$

Weiter müssen, damit die Bedingungen erfüllt sind, die periodischen Glieder derselben Periode einander aufheben.

So bekommen wir, wenn wir die Glieder der Frequenz p_1 entwickeln

$$\begin{aligned} c_1^2 \cos^2(p_1 t + \gamma_1) &= c_1^2 \{\cos p_1 t \cos \gamma_1 - \sin p_1 t \sin \gamma_1\}^2 \\ &= c_1^2 \{\cos^2 \gamma_1 \cos^2 p_1 t - 2 \cos \gamma_1 \sin \gamma_1 \cos p_1 t \sin p_1 t + \sin^2 \gamma_1 \sin^2 p_1 t\}. \end{aligned}$$

Wenn wir alle diese Glieder nehmen, so ergibt sich, wie leicht zu sehen,

$$\begin{aligned} c_1^2 + c_2^2 - c_3^2 - c_4^2 &= 0, \\ c_1^2 \cos 2 \gamma_1 + c_2^2 \cos 2 \gamma_2 - c_3^2 \cos 2 \gamma_3 - c_4^2 \cos 2 \gamma_4 &= 0, \\ c_1^2 \sin 2 \gamma_1 + c_2^2 \sin 2 \gamma_2 - c_3^2 \sin 2 \gamma_3 - c_4^2 \sin 2 \gamma_4 &= 0. \end{aligned}$$

Weiter haben wir

$$\begin{aligned} & 2 a_1 b_1 \cos\{(q_1 - q_1')t + \alpha_1 - \beta_1\} \\ & = 2 a_1 b_1 \{\cos(\alpha_1 - \beta_1) \cos(q_1 - q_1')t - \sin(\alpha_1 - \beta_1) \sin(q_1 - q_1')t\}, \end{aligned}$$

und wenn wir alle solche Glieder nehmen, bekommen wir

$$\begin{aligned} a_1 b_1 \cos(\alpha_1 - \beta_1) + a_2 b_2 \cos(\alpha_2 - \beta_2) - a_3 b_3 \cos(\alpha_3 - \beta_3) \\ - a_4 b_4 \cos(\alpha_4 - \beta_4) &= 0, \\ a_1 b_1 \sin(\alpha_1 - \beta_1) + a_2 b_2 \sin(\alpha_2 - \beta_2) - a_3 b_3 \sin(\alpha_3 - \beta_3) \\ - a_4 b_4 \sin(\alpha_4 - \beta_4) &= 0. \end{aligned}$$

Endlich muß gelten

$$a_1^2 + a_2^2 - a_3^2 - a_4^2 = 0, \quad b_1^2 + b_2^2 - b_3^2 - b_4^2 = 0.$$

So werden alle die Bedingungen erfüllt. Die Frequenzen sind alsdann

$$q_1 = \frac{k + \sqrt{k^2 + 4A^2}}{2} = q_3,$$

$$q'_1 = \frac{k - \sqrt{k^2 + 4A^2}}{2} = q'_3,$$

$$p_1 = A = p_3.$$

Bewegung in einem Magnetfelde. Schwingungen, bei denen λ nicht Null ist.

13. Für die anderen Schwingungen, die durch

$$\lambda = \text{Konst.}$$

gegeben sind, haben wir

$$\xi_1 \xi'_1 + \eta_1 \eta'_1 + \zeta_1 \zeta'_1 + \xi_2 \xi'_2 + \eta_2 \eta'_2 + \zeta_2 \zeta'_2 = 0,$$

$$\xi_3 \xi'_3 + \eta_3 \eta'_3 + \zeta_3 \zeta'_3 + \xi_4 \xi'_4 + \eta_4 \eta'_4 + \zeta_4 \zeta'_4 = 0.$$

Wie bei zwei Elektronen, ist der erste dieser Ausdrücke

$$-a_1 b_1 (q_1 - q'_1) \sin\{(q_1 - q'_1)t + \alpha_1 - \beta_1\} - a_2 b_2 (q_1 - q'_1) \sin\{(q_1 - q'_1)t + \alpha_2 - \beta_2\} \\ - \frac{p_1 c_1^2}{2} \sin(2p_1 t + 2\gamma_1) - \frac{p_1 c_2^2}{2} \sin(2p_1 t + 2\gamma_2),$$

der gleich Null sein muß.

Die Bedingungen hierfür sind

$$a_1 b_1 \cos(\alpha_1 - \beta_1) + a_2 b_2 \cos(\alpha_2 - \beta_2) = 0,$$

$$a_1 b_1 \sin(\alpha_1 - \beta_1) + a_2 b_2 \sin(\alpha_2 - \beta_2) = 0,$$

$$c_1^2 = c_2^2, \quad \gamma_2 = \gamma_1 \pm \frac{\pi}{2}.$$

In ähnlicher Weise bekommen wir

$$a_3 b_3 \cos(\alpha_3 - \beta_3) + a_4 b_4 \cos(\alpha_4 - \beta_4) = 0,$$

$$a_3 b_3 \sin(\alpha_3 - \beta_3) + a_4 b_4 \sin(\alpha_4 - \beta_4) = 0,$$

$$c_3^2 = c_4^2, \quad \gamma_4 = \gamma_3 \pm \frac{\pi}{2}.$$

Wenn wir von diesen Resultaten Gebrauch machen, so finden wir, daß die Bedingung

$$\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2 + \xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2 - \xi_3^2 - \eta_3^2 - \zeta_3^2 - \xi_4^2 - \eta_4^2 - \zeta_4^2 = 0$$

die Gestalt

$$a_1^2 + a_2^2 + b_1^2 + b_2^2 + c_1^2 - a_3^2 - a_4^2 - b_3^2 - b_4^2 - c_3^2 = 0$$

annimmt.

In ähnlicher Weise nehmen die Nebenbedingungen die Formen an

$$(a_1^2 + a_2^2) q_1^2 + (b_1^2 + b_2^2) q_1'^2 + c_1^2 p_1^2 - (a_3^2 + a_4^2) q_3^2 - (b_3^2 + b_4^2) q_3'^2 - c_3^2 p_3^2 = 0,$$

$$(a_1^2 + a_2^2) q_1^4 + (b_1^2 + b_2^2) q_1'^4 + c_1^2 p_1^4 - (a_3^2 + a_4^2) q_3^4 - (b_3^2 + b_4^2) q_3'^4 - c_3^2 p_3^4 = 0,$$

$$\dots \dots \dots$$

$$(a_1^2 + a_2^2) q_1^{10} + (b_1^2 + b_2^2) q_1'^{10} + c_1^2 p_1^{10} - (a_3^2 + a_4^2) q_3^{10} - (b_3^2 + b_4^2) q_3'^{10} - c_3^2 p_3^{10} = 0.$$

Wie früher sind q_1 und q_1' die zwei Wurzeln der Gleichung

$$\theta^2 - k\theta - A^2 + \lambda(a+b) = 0,$$

während q_3 und q_3' die zwei Wurzeln von

$$\Phi^2 - k\Phi - A^2 + \lambda(a-b) = 0$$

sind. Zugleich gilt

$$p_1 = \sqrt{A^2 - \lambda(a+b)}$$

$$p_3 = \sqrt{A^2 - \lambda(a-b)}.$$

Nun haben wir sechs homogene lineare Gleichungen, die die sechs Größen

$$(a_1^2 + a_2^2), (b_1^2 + b_2^2), c_1^2, -(a_3^2 + a_4^2), -(b_3^2 + b_4^2), -c_3^2$$

verknüpfen.

Damit diese sechs Gleichungen verträglich sind, muß die Determinante

$$\begin{vmatrix} 1, & 1, & 1, & 1, & 1, & 1 \\ q_1^2, & q_1'^2, & p_1^2, & q_3^2, & q_3'^2, & p_3^2, \\ q_1^4, & q_1'^4, & p_1^4, & q_3^4, & q_3'^4, & p_3^4, \\ q_1^6, & q_1'^6, & p_1^6, & q_3^6, & q_3'^6, & p_3^6, \\ q_1^8, & q_1'^8, & p_1^8, & q_3^8, & q_3'^8, & p_3^8, \\ q_1^{10}, & q_1'^{10}, & p_1^{10}, & q_3^{10}, & q_3'^{10}, & p_3^{10}, \end{vmatrix}$$

verschwinden.

Wenn wir nun irgend zwei dieser Größen

$$q_1^2, q_1'^2, p_1^2, q_2^2, q_2'^2, p_2^2$$

in dieser Determinante gleich setzen, so werden wir zwei identische Kolonnen haben, und die Determinante verschwindet. Demgemäß hat sie die Faktoren

$$\begin{aligned} q_1^2 - q_1'^2, & \quad q_1^2 - p_1^2, & \quad q_1^2 - q_2^2, & \quad q_1^2 - q_2'^2, & \quad q_1^2 - p_2^2, \\ q_1'^2 - p_1^2, & \quad q_1'^2 - q_2^2, & \quad q_1'^2 - q_2'^2, & \quad q_1'^2 - p_2^2, & \quad p_1^2 - q_2^2, \\ p_1^2 - q_2'^2, & \quad p_1^2 - p_2^2, & \quad q_2^2 - q_2'^2, & \quad q_2^2 - p_2^2, & \quad q_2'^2 - p_2^2. \end{aligned}$$

Da weiter die Determinante von dem fünften Grade in jeder von den Größen

$$q_1^2, q_1'^2, p_1^2, q_2^2, q_2'^2, p_2^2$$

ist, so muß sie gleich dem Produkte aller dieser Faktoren mit einem Plus- oder Minuszeichen sein, und ihr Verschwinden erfordert, daß wenigstens einer dieser Faktoren gleich Null ist. Die Größen

$(a_1^2 + a_2^2), (b_1^2 + b_2^2), c_1^2, -(a_3^2 + a_4^2), -(b_3^2 + b_4^2), -c_2^2$ sind dann mit den ersten Minoren der Determinante mit richtigen Vorzeichen proportional.

Wenn nun nur einer der Faktoren gleich Null ist, z. B. $p_1^2 - q_2^2 = 0$, so werden alle diese Minoren mit Ausnahme derer, die p_1^2 und q_2^2 entsprechen, zwei identische Kolonnen haben, und deshalb gleich Null sein.

Es folgt, daß dann

$$\begin{aligned} a_1^2 + a_2^2 &= 0, & b_1^2 + b_2^2 &= 0, \\ b_3^2 + b_4^2 &= 0, & c_2^2 &= 0, \end{aligned}$$

und deshalb $a_1 = a_2 = b_1 = b_2 = b_3 = b_4 = c_2 = 0$, wie auch $c_1^2 = a_3^2 + a_4^2$ sein muß.

Ebenso verhält es sich mit den anderen Faktoren. Es gibt jedoch nur neun von diesen fünfzehn Faktoren, die zulässig sind, nämlich

$$\begin{aligned} q_1^2 - q_2^2, & \quad q_1^2 - q_2'^2, & \quad q_1^2 - p_2^2, \\ q_1'^2 - q_2^2, & \quad q_1'^2 - q_2'^2, & \quad q_1'^2 - p_2^2, \\ p_1^2 - q_2^2, & \quad p_1^2 - q_2'^2, & \quad p_1^2 - p_2^2. \end{aligned}$$

Wenn wir nämlich irgend einen anderen Faktor gleich Null setzen, z. B. $q_1^2 - q_1'^2$, so würde es erforderlich sein, daß

$$a_1^2 + a_2^2 + b_1^2 + b_2^2 = 0$$

eine Summe von Quadraten von reellen Größen gleich Null sei, was unmöglich ist, wenn nicht jede einzeln Null ist.

Nun bestimmt jeder der neun zulässigen Faktoren, gleich Null gesetzt, einen Wert von λ und eine Schwingungsperiode. Die drei Faktoren $q_1^2 - q_2^2$, $q_1'^2 - q_2'^2$, $p_1^2 - p_2^2$ bestimmen denselben Wert von λ , nämlich $\lambda = 0$. So können die drei entsprechenden Schwingungen in diesem Falle zusammen vorkommen mit

$$a_1^2 + a_2^2 = a_3^2 + a_4^2, \quad b_1^2 + b_2^2 = b_3^2 + b_4^2, \quad c_1^2 = c_2^2.$$

Der Fall von $\lambda = 0$ ist jedoch schon besonders betrachtet worden.

Nach dem Vorstehenden haben wir überhaupt neun verschiedene Arten von Schwingungen, denn die Vektoren ξ_1, η_1, ζ_1 und ξ_2, η_2, ζ_2 schwingen zusammen und die Vektoren ξ_3, η_3, ζ_3 , ξ_4, η_4, ζ_4 schwingen zusammen.

So stehen die Vektoren im folgenden Zusammenhang:

Die Vektoren (1) (2) schwingen:

1. in der Richtung der magnetischen Kraft,
2. in der Richtung der magnetischen Kraft,
3. in der Richtung der magnetischen Kraft,
4. um die Richtung rechts,
5. um die Richtung links,
6. um die Richtung rechts,
7. um die Richtung links,
8. um die Richtung rechts,
9. um die Richtung links,

Die Vektoren (3) (4) schwingen:

- in der Richtung der magnetischen Kraft,
- um die Richtung rechts,
- um die Richtung links,
- um die Richtung links,
- um die Richtung rechts,
- in der Richtung der magnetischen Kraft,
- in der Richtung der magnetischen Kraft,
- um die Richtung rechts,
- um die Richtung links.

Fälle (2) und (3).

In diesen haben wir $p_1^2 = \Phi^2$ oder

$$A^2 - \lambda(a+b) = h\sqrt{A^2 - \lambda(a+b)} + A^2 - \lambda(a-b);$$

hieraus folgt

$$\lambda = \frac{-(a+b)k^2 \pm k\sqrt{(a+b)^2 k^2 + 16b^2 A^2}}{8b^2},$$

also

$$\Phi = \frac{(a+b)k \mp \sqrt{(a+b)^2 k^2 + 16 b^3 A^2}}{4b}.$$

Von diesen beiden Schwingungen entspricht die eine den Werten

$$a_1 = a_2 = b_1 = b_2 = a_3 = a_4 = c_3 = 0, \\ c_1^2 = b_3^2 + b_4^2,$$

$$p_1 = q'_1 = \frac{(a+b)k - \sqrt{(a+b)^2 k^2 + 16 b^3 A^2}}{4b},$$

die andere den Werten

$$a_1 = a_2 = b_1 = b_2 = b_3 = b_4 = c_3 = 0, \\ c_1^2 = a_3^2 + a_4^2,$$

$$p_1 = q_3 = \frac{(a+b)k + \sqrt{(a+b)^2 k^2 + 16 b^3 A^2}}{4b}.$$

Fälle (4) und (5).

In diesen haben wir

$$\theta^2 = \Phi^2.$$

Wenn wir $\theta = \Phi$ setzen, bekommen wir den Fall von $\lambda = 0$; deshalb müssen wir anstatt dessen $\theta = -\Phi$ setzen.

So bekommen wir

$$k\theta + A^2 - \lambda(a+b) = -k\theta + A^2 - \lambda(a-b),$$

und demgemäß

$$\lambda = \frac{-ak^2 \pm k\sqrt{a^2 k^2 + 4b^3 A^2}}{2b^2}$$

und

$$\theta = \frac{-ak \pm \sqrt{a^2 k^2 + 4b^3 A^2}}{2b}.$$

Folglich hat von diesen Schwingungen die eine

$$b_1 = b_2 = c_1 = a_3 = a_4 = c_3 = 0, \\ a_1^2 + a_2^2 = b_3^2 + b_4^2,$$

$$q_1 = -q'_1 = \frac{-ak + \sqrt{a^2 k^2 + 4b^3 A^2}}{2b};$$

die andere

$$a_1 = a_2 = c_1 = b_3 = b_4 = c_3 = 0, \\ b_1^2 + b_2^2 = a_3^2 + a_4^2,$$

$$q'_1 = -q_3 = \frac{-ak - \sqrt{a^2 k^2 + 4b^3 A^2}}{2b}.$$

Fälle (6) und (7).

In diesen ist

$$\theta^2 = p_1^2;$$

es folgt

$$k\theta + A^2 - \lambda(a+b) = A^2 - \lambda(a-b)$$

und deshalb

$$\lambda = \frac{-(a-b)k^2 \pm k\sqrt{(a-b)^2 k^2 + 16b^2 A^2}}{8b^2},$$

und

$$\theta = \frac{-(a-b)k \pm \sqrt{(a-b)^2 k^2 + 16b^2 A^2}}{4b}.$$

Von diesen Schwingungen ergibt deshalb die eine:

$$b_1 = b_2 = c_1 = a_3 = a_4 = b_3 = b_4 = 0,$$

$$a_1^2 + a_2^2 = c_1^2,$$

$$q_1 = p_3 = \frac{-(a-b)k + \sqrt{(a-b)^2 k^2 + 16b^2 A^2}}{4b},$$

die andere

$$a_1 = a_2 = c_1 = a_3 = a_4 = b_3 = b_4 = 0,$$

$$b_1^2 + b_2^2 = c_1^2,$$

$$q'_1 = p_3 = \frac{-(a-b)k - \sqrt{(a-b)^2 k^2 + 16b^2 A^2}}{4b}.$$

Diese und die Fälle, in denen $\lambda = 0$ ist, geben alle Lösungen, die überhaupt existieren.**Zusammenfassung der Resultate und Vergleichung mit den Beobachtungen.**

14. Die gefundenen Frequenzen stehen in einer einfachen Beziehung zueinander. Um dieses auf einen Blick zu zeigen, schreiben wir:

$$\frac{2b}{a+b} = n.$$

Die Frequenzen werden alsdann:

$$(1) \quad |A|,$$

$$(2) \quad \left| \frac{k + \sqrt{4n^2 A^2 + k^2}}{2n} \right|,$$

$$(3) \quad \left| \frac{k - \sqrt{4n^2 A^2 + k^2}}{2n} \right|,$$

$$(4) \quad \left| \frac{(n-2)k + \sqrt{4n^2 A^2 + (n-2)^2 k^2}}{2n} \right|,$$

$$(5) \quad \left| \frac{(n-2)k - \sqrt{4n^2 A^2 + (n-2)^2 k^2}}{2n} \right|,$$

$$(6) \quad \left| \frac{(n-1)k + \sqrt{4n^2 A^2 + (n-1)^2 k^2}}{2n} \right|,$$

$$(7) \quad \left| \frac{(n-1)k - \sqrt{4n^2 A^2 + (n-1)^2 k^2}}{2n} \right|,$$

$$(8) \quad \left| \frac{nk + \sqrt{4n^2 A^2 + n^2 k^2}}{2n} \right|,$$

$$(9) \quad \left| \frac{nk - \sqrt{4n^2 A^2 + n^2 k^2}}{2n} \right|.$$

Wenn wir hiervon die absoluten approximativen Werte nehmen, bekommen wir:

$$(1) \quad A,$$

$$(2) \quad A + \frac{k}{2n},$$

$$(3) \quad A - \frac{k}{2n},$$

$$(4) \quad A + \frac{(n-2)k}{2n},$$

$$(5) \quad A - \frac{(n-2)k}{2n},$$

$$(6) \quad A + \frac{(n-1)k}{2n},$$

$$(7) \quad A - \frac{(n-1)k}{2n},$$

$$(8) \quad A + \frac{nk}{2n},$$

$$(9) \quad A - \frac{nk}{2n}.$$

Die Polarisationen sind, wie bei zwei Elektronen, durch die Bewegung des Schwerpunktes bestimmt, welche letztere durch die Werte der Koordinaten ξ_1, η_1, ζ_1 gegeben ist.

Bei den Schwingungen (1), (2) und (3) schwingt der Schwerpunkt in der Richtung der magnetischen Kraft.

Bei (4), (6) und (8) schwingt der Schwerpunkt zirkular um die Richtung der magnetischen Kraft in dem einen Sinne.

Bei (5), (7) und (9) schwingt der Schwerpunkt zirkular um die Richtung der magnetischen Kraft in dem anderen Sinne.

Demgemäß werden (1), (2) und (3), wenn sie quer durch die Kraftlinien beobachtet werden, lineärpolarisiert sein in einer Ebene, die zu der Richtung des Feldes senkrecht ist. (4), (5), (6), (7), (8) und (9) werden lineärpolarisiert sein in einer Ebene, die mit der Richtung des Feldes parallel ist.

Beobachtet man längs der Kraftlinien, so werden (1), (2) und (3) verschwinden, während (4), (6) und (8) in dem einen Sinne und (5), (7) und (9) im entgegengesetzten Sinne zirkularpolarisiert sein werden.

Der einfachste Fall ist der, wenn wir

$$n = 4$$

setzen, denn dann bekommen wir äquidistante Linien.

Nun haben die Professoren Runge und Paschen Linien in den Magnesium-, Zink-, Kadmium- und Quecksilberspektren beobachtet, die in genau derselben Weise zerlegt sind. Die Polarisationen sind dieselben, die durch unsere Theorie gegeben sind. Runge und Paschen haben auch gezeigt, daß die mittlere Linie und die äußeren beiden der Lage nach mit den Komponenten von Tripleten korrespondieren, die zu derselben Serie gehören.

Für diese würde der Wert von e/m und deshalb der von k vermutlich derselbe sein, und deshalb scheint auch in dieser Hinsicht unsere Theorie mit den Tatsachen übereinzustimmen, denn die Schwingungen (1), (8) und (9) sind dieselben wie in einem einfachen Triplet mit demselben Werte von k .

Es gibt jedoch eine große Anzahl von Linien, die in derselben Weise zerlegt sind, aber bei denen nur sechs der neun Komponenten sichtbar sind.

Es ist möglich, daß die anderen drei zu schwach sind, um beobachtet werden zu können.

Relative Schwingungsdifferenzen
(Runge und Paschen)

Fall von $n = 4$

Theoretisch	-4 s	-3 s	-2 s	-1 p	0 p	+1 p	+2 s	+3 s	+4 s
Hg 5460,97	-3,96 s	-3,00 s	-1,99 s	-0,98 p	0 p	+1,02 p	+1,97 s	+3,03 s	+4,03 s
Hg 3841,7	-3,91 s	-3,01 s	-1,98 s	-1,07 p	0 p	+1,05 p	+1,98 s	+3,01 s	+4,06 s
Hg 3125,78	-4,04 ?	-3,03 s	-2,02 s	-1,01 p	0 ?	+0,93 p	+1,94 s	+3,00 s	+3,96 ?
Mg 5184	-3,92 s	-3,06 s	-1,98 s	-1,05 p	-0,01 p	+0,98 p	+2,04 s	+3,02 s	+3,99 s
Zn 4811	—	-2,94 s	-2,01 s	-1,02 p	0 p	+0,96 p	+2,03 s	+2,97 s	—
Cd 5086	-4,02 s	-3,04 s	-2,03 s	-0,97 p	+0,06 p	+0,99 p	+2,03 s	+3,02 s	+3,95 s

Fall von $n = 4$, wo drei Komponenten fehlen

	-3,97 s	-2,99 s	-1,05 p	+1,00 p	+3,03 s	+3,99 s
Hg 4358,56	-3,97 s	-2,99 s	-1,05 p	+1,00 p	+3,03 s	+3,99 s
Hg 2893,67	-4,00 s	-3,09 s	-0,95 p	+1,09 p	+3,03 s	+3,89 s
Mg 5173	-3,89 s	-3,08 s	-1,01 p	+0,97 p	+2,95 s	+4,08 s
Zn 4722	-3,88 s	-3,05 s	-1,03 p	+0,99 p	+3,01 s	+4,01 s
Cd 4800	-3,95 s	-3,04 s	-1,01 p	+0,99 p	+3,05 s	+3,96 s
Sr 4562	-3,70 s	-3,10 s	-1,10 p	+0,06 p	+3,10 s	+3,50 s

Fall von $n = 3$

Theoretisch

Fall von $n = 3$

Theoretisch	-3 s	-2 s	-1 p u. s	0 p	+1 p u. s	+2 s	+3 s
Hg 3181,95	-2,81 s	-2,00 s	-1,05 p u. s	0	+1,22 p u. s	+1,98 s	+3,07 s

Fall von $n = 2,543$

Theoretisch	-2,785 s	-1,649 s	-1,095 p	-0,554 s	0 p	+0,554 s	+1,095 p	+1,649 s	+2,785 s
Hg 3663,05	-2,81 s	-1,67 s	-1,10 p	-0,58 s	0 p	+0,54 s	+1,09 p	+1,65 s	+2,76 s

Fall von $n = 5$, wo drei Komponenten fehlen

Theoretisch	-5 s	-4 s	-3 s	-1 p	0 p	+1 p	+3 s	+4 s	+5 s
Al 3962	-5,01 s		-2,99 s	-1,01 p	0 p	+1,01 p	+3,03 s		+4,97 s
Ag 3281	-5,02 s		-2,98 s	-0,96 p		+0,96 p	+2,98 s		+5,02 s
Tl 5351	-4,95 s		-3,06 s	-1,03 p		+1,03 p	+2,99 s		+5,00 s
Na 5890	-4,90 s		-3,12 s	-1,02 p		+1,02 p	+3,00 s		+5,01 s
Mg 2796	-4,97 s		-3,07 s	-0,92 p		+0,92 p	+3,07 s		+4,97 s
Ca 3933,8	-4,98 s		-3,01 s	-1,00 p		+1,06 p	+2,95 s		+5,03 s
Ca 3737	-4,94 s		-3,07 s	-0,94 p		+0,94 p	+2,98 s		+5,05 s
Sr 4306	-4,99 s		-3,01 s	-1,03 p		+0,99 p	+3,01 s		+5,01 s
Sr 4078	-4,97 s		-2,98 s	-1,05 p		+0,96 p	+2,96 s		+5,06 s
Ba 4900	-4,98 s		-3,07 s	-1,02 p		+1,00 p	+2,96 s		+5,05 s
Ba 4554	-4,97 s		-3,01 s	-1,05 p		+1,01 p	+2,99 s		+5,01 s
Cu 4531	-4,99 s		-3,05 s	-1,00 p		+0,87 p	+2,96 s		+5,12 s
Cu 3248	-5,01 s		-3,00 s	-0,86 p		+0,86 p	+2,96 s		+5,06 s

Ein anderer einfacher Fall ist der, wenn $n = 3$ ist.

Hier koinzidieren die Komponenten (2) und (4) und auch die Komponenten (3) und (5). Dieser Fall scheint z. B. bei der Quecksilberlinie 3131,95 zu existieren.

Weiter koinzidieren, wenn $n = 2$ ist, die Komponenten (1), (4) und (5), während (2) mit (6) und (3) mit (7) koinzidiert. Dieses scheint z. B. bei der Eisenlinie 3788,02 der Fall zu sein (vgl. die Figur p. 110).

Von den Linien, die wie die Eisenlinien 3788,02 und 3743,51 so zerlegt sind, daß sie $n = 2$ entsprechen, bemerken Becquerel und Deslandres¹⁾:

„Notons encore que pour les raies qui se divisent en bandes fines telles que les raies inversées du premier groupe et les raies *quintuples* les dédoublements des radiations vibrant parallèlement ou perpendiculairement au champ sont pour la même raie *exactement* dans les rapports de 1, 2, 3, 4 . . .“

Es folgt daraus, daß auch diese Linien mit unserer Theorie übereinstimmen.

Es gibt weiter eine große Anzahl von Linien, die $n = 5$ entsprechen, bei denen jedoch drei der Komponenten fehlen. In dieser Gestalt erscheint z. B. die Natriumlinie 5890.

Es ist jedoch nicht *nötig*, daß n eine ganze Zahl ist; z. B. stimmt die Quecksilberlinie 3663,05 sehr nahe mit der Theorie überein, wenn wir $n = 2,543$ setzen.

Die vorstehende Tabelle p. 142—143 wird zeigen, was für eine Übereinstimmung sich in den genannten Fällen ergibt.

Soweit die Data reichen, stimmt unsere Theorie ziemlich mit allen den Fällen überein, bei denen eine Linie in *neun* Komponenten zerlegt ist. Weiter scheinen alle die Fälle (mit einer Ausnahme) mit den oben entwickelten Sätzen in Übereinstimmung, bei denen eine Linie in *sechs* Komponenten gespalten ist. Wenn wir nun die Gleichung

$$n = \frac{2b}{a+b}$$

1) H. Becquerel u. H. Deslandres, Compt. rend. 127. p. 18 bis 24. 1898.

benutzen, um die Hauptbedingung in Gliedern von n auszudrücken, so finden wir, daß sie sich in der Form

$$(n-2)(x_1^2 + y_1^2 + z_1^2 + x_2^2 + y_2^2 + z_2^2 + x_3^2 + y_3^2 + z_3^2 + x_4^2 + y_4^2 + z_4^2) \\ - 2n(x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2 + x_1x_3 + y_1y_3 + z_1z_3 + x_1x_4 + y_1y_4 + z_1z_4) = 0$$

schreiben läßt, die nur noch einen Parameter enthält.

Wenn r_1, r_2, r_3, r_4 die Radiivektoren der Elektronen und d_{12} und d_{34} die Abstände zwischen den entsprechenden Elektronen sind, dann können wir der Bedingung auch die einfache Gestalt geben

$$2(r_1^2 + r_2^2 + r_3^2 + r_4^2) = n(d_{12}^2 + d_{34}^2).$$

Vorliegende Arbeit wurde in Göttingen auf Anregung und unter Leitung von Hrn. Geh. Rat Prof. Dr. W. Voigt ausgeführt.

An dieser Stelle möchte ich meinem verehrten Lehrer für die unschätzbare Hilfe und das lebhafteste Interesse, das er meiner Arbeit geschenkt hat, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

(Eingegangen 28. Juli 1904.)

**6. Über Beobachtungen,
welche eine zeitliche Änderung der Größe der
Schwerkraft wahrscheinlich machen;
von K. R. Koch.**

Die von Hrn. Oberst v. Sterneek angeregten und eingeführten relativen Schweremessungen¹⁾ sind unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln großer Genauigkeit fähig. In gewöhnlicher herkömmlicher Weise benutzt, ergeben die Messungen nach dieser Methode eine Genauigkeit des Wertes g von $\pm 0,002$ cm; durch Elimination einiger störender Fehlerquellen läßt sich jedoch, wie ich glaube nachweisen zu können, diese Genauigkeit auf ca. $\pm 0,0006$ cm erhöhen. Die Fehlerquellen und die Größe der zu erwartenden Fehler sind bereits von mehreren — ich erwähne nur die Herren des kgl. preußischen geodätischen Instituts Helmert, Haasemann, Borrass, Schumann, ferner Hrn. Messerschmidt für die Schweizer Beobachtungen²⁾ — in sorgfältiger und ausführlicher Weise diskutiert und bestimmt worden und halten sich für alle Beobachter und verschiedene Beobachtungsreihen in den Grenzen von $\pm 0,0036$ cm der älteren Messungen (ca. 1890) bis ca. $\pm 0,002$ cm der neuesten Messungen.

In bezug auf die Methode der relativen Schweremessungen selbst mag für diejenigen, welche diesen Untersuchungen ferner stehen, folgendes erwähnt werden. Die Methode beruht bekanntlich darauf, daß die Schwingungsdauern ein und desselben (oder mehrerer) unveränderlichen Pendels an zwei verschiedenen Orten bestimmt werden. Es verhalten sich dann offenbar die Quadrate dieser Schwingungsdauern umgekehrt wie die Be-

1) Vgl. zahlreiche Veröffentlichungen in den Mitt. d. k. u. k. militärgeograph. Instituts Wien.

2) Vgl. Veröffentl. des kgl. preuß. geodät. Instituts: Bestimmung der Polhöhe und Intensität der Schwerkraft etc. 1896, 1899, 1902; F. R. Helmert, Theorie des Reversionspendels 1898; J. B. Messerschmidt, Relative Schweremessungen 1897.

beschleunigungen aus den Schwerkraften; ist also auf einer Zentralstation eine absolute Bestimmung der Schwerkraft ausgeführt, so können durch relative Messungen nach dieser Methode die Schwerkraften anderer Orte relativ zur Zentralstation bestimmt werden. So einfach das Prinzip der Methode ist, so umständlich und schwierig sind die Bestimmungen, wenn es sich um Gewinnung und Feststellung höherer Dezimalen der gesuchten Größe „ g “ handelt. Selbstverständlich müssen die gefundenen Schwingungsdauern, um miteinander vergleichbar zu sein, auf dieselbe Temperatur (gewöhnlich 0°C .), auf dieselbe Luftdichtigkeit (den leeren Raum), auf unendlich kleine Schwingungsbogen reduziert sein, sie müssen von den Fehlern des Uhrganges, des Mitschwingens des Stativs, auf dem das Pendel mit seinen Schneiden ruht, befreit sein; ferner muß die Voraussetzung der Anwendbarkeit der Methode, die wirkliche Unveränderlichkeit der Pendel, garantiert sein oder auf irgend eine Weise in Rechnung gezogen werden, da viele Pendel säkuläre Änderungen (in bezug auf ihre Länge) erleiden, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist. Der Übersichtlichkeit wegen mögen die Fehler, welche, wenn man in gewöhnlicher Weise verfährt, zu berücksichtigen und zu bestimmen sind, hier aufgeführt werden.

1. Der Fehler, der bei der Messung der Schwingungsdauer — benutzt wird natürlich die Koinzidenzmethode — selbst gemacht wird, der also auf ungenauer Auffassung des Koinzidenzmomentes beruht.
2. Der aus der Unsicherheit des Wertes der zugrunde gelegten Zeiteinheit (Fehler des Ganges der Vergleichsuhr) resultierende Fehler.
3. Der Fehler, der durch nicht genaue Bestimmung des Mitschwingens des Pendelstativs hervorgerufen wird.
4. Der Fehler, mit dem die Koeffizienten behaftet sind, die zur Reduktion der beobachteten Schwingungsdauern auf 0° Temperatur und leeren Raum (diese sind empirisch bestimmt) benutzt werden.
5. Der Fehler, der bei der Bestimmung der Temperatur des Pendels gemacht wird.
6. Der Fehler, der aus einer Änderung der Pendellänge entsteht (unvollkommene Unveränderlichkeit).

Der Gesamtfehler, mit dem der schließliche Wert der Schwingungsdauer dann behaftet ist, wird in bekannter Weise dann gleich der Quadratwurzel aus der Summe der Quadrate der einzelnen Fehler (Nr. 1—6) sein.

Infolge einiger von mir vorgeschlagener und benutzter Abänderungen¹⁾ der Methode fallen einige Fehler vollkommen heraus, andere können so vermindert werden, daß sie im Resultat verschwinden. Vollkommen beseitigt ist Fehler Nr. 2 (Fehler des Uhganges) dadurch, daß die Messungen auf den beiden Stationen, an denen die Schwere verglichen werden soll, genau synchron stattfinden und die Schwingungsdauern mit derselben Uhr (Normalpendeluhr des Physikalischen Instituts), die unter telegraphischer Vermittelung auf beiden Stationen die Sekunde schlägt und den sogenannten Koinzidenzapparat treibt, bestimmt werden. Ebenso ist der Fehler Nr. 3 (des Mitschwingens) eliminiert durch eine nahezu absolut feste Aufstellung des Pendelstativs, indem dasselbe auf einen schweren eisernen Γ -Träger geschraubt ist, der selbst übers Eck in zwei Fundamentmauern eines möglichst tief liegenden Kellers mit Zement eingemauert war. Der Fehler Nr. 6 (nicht vollkommene Unveränderlichkeit der Pendel) fällt bei meinen Beobachtungen ebenfalls fort, weil ich Messungen, bei denen sich die Verhältnisse der Schwingungsdauern der Pendel auf der Zentralstation (vor und nach der Reise auf die zweite [Feld] Station gemessen) um merkliche Beträge geändert haben, nicht zur Berechnung benutze. Es bleiben mithin nur die Fehler Nr. 1, 4 und 5 übrig. Der Fehler Nr. 5 (der bei Bestimmung der Temperatur des Pendels zu fürchten ist) wird offenbar unter Voraussetzung, daß die Korrekturen des Thermometers bekannt sind, nur dann sich störend geltend machen, wenn die Temperaturen sich ändern, da im allgemeinen das Pendel in anderer Weise diesen Änderungen folgen wird als das Thermometer. Ich habe nun in „Relat. Schweremessungen

1) Über die von mir getroffenen Anordnungen bez. Abänderungen der Methode habe ich eingehend berichtet in „Veröffentlichungen d. kgl. württ. Kommission für die internationale Erdmessung: Relative Schweremessungen I—III“ (IV im Druck), Stuttgart 1901—1904 (abgedruckt in den Jahreshften des Vereins für vaterländische Naturkunde in Württemberg, Jahrgang 1901 ff.).

III p. 20 ff.“ eine Methode beschrieben, durch die ich selbst bei schnellen Temperaturänderungen imstande war, durch passende regulierbare Umhüllungen, die ich dem Thermometer gab, beiden gegen Temperaturänderungen die gleiche Trägheit zu geben. Da außerdem die Beobachtungen, wie erwähnt, in Räumen von möglichst konstanter Temperatur (Kellern) stattfinden, so ist auch dieser Fehler als nahezu beseitigt anzusehen.

Es bleiben mithin, abgesehen von dem als systematisch zu betrachtenden Fehler Nr. 4, nur die Fehler übrig, mit denen die Beobachtungen der Koinzidenzen selbst behaftet sind; die Größe derselben läßt sich in bekannter Weise aus den Beobachtungen selbst als mittlerer Fehler bestimmen.

Die Verhältnisse der Schwerkraft auf zwei Stationen sind in folgenden Beziehungen gegeben. Man bestimmt zunächst auf Station *A* gleichzeitig vermittelst derselben Normaluhr die Schwingungsdauern zweier Pendel I und II, die korrigierten und reduzierten (vgl. oben) Schwingungsdauern der beiden Pendel sind

$$t_A \text{ und } t_{A'}.$$

Jetzt verbleibt Pendel I auf Station *A*. Pendel II wird nach Station *B* gebracht; beide werden wieder synchron mit derselben Uhr beobachtet, gefunden werden jetzt die Schwingungsdauern

$$t_A' \text{ und } t_B,$$

dann verhalten sich die betreffenden Schwerebeschleunigungen in *A* und in *B*, g_A und g_B

$$\frac{g_A}{g_B} = \frac{t_{A'}^2}{t_A^2} \cdot \frac{t_B^2}{t_{A'}^2},$$

oder für die reziproken Verhältnisse der Schwingungsdauern ϑ und ϑ' gesetzt

$$g_B = g_A \vartheta_A'^2 \cdot \vartheta_B^2.$$

Es gehen mithin in die Formel nur die Verhältnisse der Quadrate der *synchron* und auf *dasselbe* Zeitmaß bezogenen Schwingungsdauern ein; es fällt also, wie erwähnt, der Faktor, mit dem wegen der Uhrkorrektion die beobachteten Schwingungsdauern zu multiplizieren wären, heraus; da ferner nur die

Verhältnisse der Schwingungsdauern in Betracht kommen, so wird es sich bei der Fehlerbestimmung auch nur um die mittleren Fehler dieser Verhältniszahlen handeln.

Es sind nach diesen Methoden zwischen Stuttgart und Karlsruhe im Juni 1900 und im März 1904 Messungen ausgeführt. Ich führe hier nur die Resultate an; in bezug auf die Einzelheiten sei verwiesen auf: „Veröffentlichungen der kgl. württ. Kommission für die internationale Erdmessung, Relative Schweremessungen IV, Stuttgart 1904.“

Es wurden die Messungen des Jahres 1900 mit drei Pendeln aus Messing: Nr. I, III, IV ausgeführt.¹⁾ Pendel Nr. III verblieb in Stuttgart im Pendelapparat; dasselbe wurde niemals berührt, sondern nur durch die (Relative Schweremessungen I, p. 369 ff. beschriebene, Taf. XIII abgebildete) automatische Wechsel- und Auflegevorrichtung für die Pendel bei den Beobachtungen auf die Lager gehoben und wieder entfernt; beides geschieht ohne Stoß und Erschütterung; da außerdem der Pendelraum während der ganzen Beobachtungsdauer (von ca. 4 Wochen) seine Temperatur nur wenig änderte, so fällt jeder hinreichende Grund für eine Veränderung dieses Pendels (das übrigens auch während eines Jahres seine Schwingungsdauer nicht geändert hatte) fort. Pendel I und IV wurden nach Karlsruhe gebracht und dort synchron mit dem Stuttgarter Pendel III verglichen. Nach der Rückkehr nach Stuttgart zeigte Pendel IV keine nennenswerte Änderung im Vergleich mit Pendel III. Pendel I dagegen hatte eine Veränderung erfahren; das Verhältnis seiner Schwingungsdauer zu III und IV hatte sich um ca. 42 Einheiten der 7. Dezimale geändert. Nach dem oben mitgeteilten Grundsatz wurden deshalb die Messungen, die mit Pendel I gegen III ausgeführt waren, bei der Berechnung nicht benutzt; allerdings mag erwähnt werden, daß trotzdem die Messung mit den Pendeln I und III dieselben Resultate ergeben wie die aus den unverändert gebliebenen IV und III.²⁾ Es ergeben

1) Auf die Beobachtung mit dem dieser Serie zugehörigen Pendel Nr. II wurde von vornherein verzichtet, da es sich bei früheren Messungen nicht als vollkommen unveränderlich gezeigt hatte.

2) Die Erklärung hierfür könnte darin gefunden werden, daß sich, soweit meine Erfahrungen reichen, die Änderungen der Pendel hauptsächlich auf dem Transport ereignen. Es hatte sich nun Pendel I auf

sich aus den Beobachtungen unter der Benutzung des von Hrn. Haid für Karlsruhe durch viele sorgfältige Vergleichen gefundenen Wertes für den Pendelraum des geodätischen Institutes (geogr. Breite $49^{\circ} 0' 39,2''$; Länge ö. Gr. $8^{\circ} 24' 50''$. Höhe über N. N. 114,26 m)

$$g_{(\text{Karlsruhe})} = 980,982 \text{ cm,}$$

für Stuttgart (geogr. Breite $48^{\circ} 46,9'$, Länge ö. Gr. $9^{\circ} 10,5'$, Höhe über N. N. 247,3 m)

$$g_{(\text{Stuttgart})} = 980,914(08) \text{ cm.}$$

Die Berechnung des mittleren Fehlers, mit dem dieser Wert von „ g “ behaftet ist, ergibt sich folgendermaßen.

Der Fehler, der aus den (Koindeuz-)Beobachtungen selbst stammt, wird uns durch den mittleren Fehler gegeben sein, den die Verhältniszahlen (Größe ϑ der obigen Formel) der beobachteten Schwingungsdauern besitzen. Zugleich wird der aus diesen Zahlen ermittelte Fehler, da sie aus den (auf 0° , leeren Raum, unendlich kleine Bögen) reduzierten Schwingungszeiten gebildet sind, alle übrigen Fehler, soweit sie nicht systematischer Natur sind, enthalten, namentlich wird der Fehler wegen ungleichmäßiger Auflage des Pendels auf seine Lager und dadurch bedingter verschiedener Pendellänge bei den verschiedenen Beobachtungsreihen, ferner auch der Fehler, der aus ungenauer Temperaturbestimmung stammt, soweit er wiederum nicht systematischer Natur ist, darin enthalten sein. Zur Ermittlung jenes Verhältnisses der Schwingungsdauern wurden auf der Zentralstation Stuttgart im ganzen 20 voneinander unabhängige Beobachtungsreihen gemacht, deren jede aus 20 unabhängigen Bestimmungen der Koindeuzdauer besteht, berechnet aus der Zeit, die zwischen 50 Koindeuzen verfließt. Bezeichnet also t_4 die Schwingungsdauer des Pendels IV, t_3 die des Pendels III (in demselben Zeitmaß gemessen), so ergab sich für die Beobachtungen in Stuttgart

$$\frac{t_3}{t_4} = 0,9994265$$

mit einem mittleren Fehler von $\pm 0,000000225$ oder auf die

der Hinfahrt nach Karlsruhe um nahezu ebensoviel geändert wie auf der Rückfahrt nach Stuttgart.

letzte (7.) Dezimale bezogen von $\pm 2,25$. Das Verhältnis der Schwingungsdauern, wenn Pendel IV in Karlsruhe, Pendel III in Stuttgart (synchron wieder unter Benutzung derselben Uhr) schwang, ergab sich aus 14 voneinander unabhängigen Beobachtungsreihen aus je 20 unabhängigen Koinzidenzbestimmungen der Zeit, die zwischen je 50 Koinzidenzen verfließt

$$\frac{t'_4}{t_3} = 1,0005892$$

mit einem mittleren Fehler von $\pm 0,00000024$ oder auf die letzte (7.) Dezimale bezogen von $\pm 2,4$.

Zu diesen zufälligen Fehlern kommen dann noch solche systematischer Natur, herstammend aus verschiedener Trägheit des Thermometers und Pendels gegen Temperaturänderungen, aus fehlerhafter Bestimmung des Reduktionskoeffizienten für Temperatur und Dichtigkeit und andere unbekannter Natur und Herkunft. Über das Vorzeichen derselben ist nichts bekannt, es wird bei dem einen positiv, bei dem anderen negativ sein; es mag aber erlaubt sein, sie mit den zufälligen Fehlern zusammenzufassen, um zu einem gemeinsamen Ausdruck für die Unsicherheit, mit der die Messungen behaftet sind, zu kommen. Ich schätze, unter den von mir innegehaltenen Beobachtungsbedingungen, diesen Fehler recht gering, ich will jedoch für denselben einen möglichst großen Wert setzen, und ihn zu ± 2 Einheiten der 7. Dezimale der Schwingungsdauer annehmen. Dadurch würde die Unsicherheit des Verhältnisses der Schwingungsdauern um weitere $\pm 2,83$ Einheiten der 7. Dezimale zunehmen. Daraus folgt nach bekannten Regeln über die Zusammensetzung der Fehler die Unsicherheit im Werte von g

$$dg = \pm 0,00107 \text{ cm}$$

(unter Berücksichtigung der zufälligen Fehler und des willkürlich angenommenen Betrages von $\pm 2,83$ Einheiten der 7. Dezimale für die willkürlich angenommenen unbekannten Fehler); berücksichtigt man letzteren nicht, da ja in der Formel für g auch das reziproke Verhältnis der Schwingungszeiten enthalten ist, sich also die systematischen — im gleichen Sinne vorhandenen — Fehler zum Teil herausheben werden, so erhält man als mittleren Fehler

$$dg = \pm 0,00064.$$

Es wäre mithin für Stuttgart gefunden worden

$$\text{Juni 1900 } g = 980,914(08) \begin{cases} \pm 0,00064^1) \\ \pm 0,00107^2) \end{cases}$$

Diese Messungen wurden im März dieses Jahres (1904) wiederholt, und zwar mit Pendeln aus anderem Material (Deltametall), welche die Nummern V, VI, VII, VIII trugen, bei denen die Unveränderlichkeit infolge verbesserter Konstruktion und wegen des Materials, das durch den 1 proz. Eisenzusatz²⁾ äußerst zäh ist, besser garantiert erschien. Pendel V und VII blieben in Stuttgart unberührt im Pendelkasten, nur für die Beobachtungen vermittelt der erwähnten Auswechselungs- und Auflegungsvorrichtung auf die Achatlager gehoben. Von den Pendeln VI und VIII wurden gegen V und VII die Verhältnisse der Schwingungsdauern zuerst in Stuttgart durch je 16 voneinander unabhängige Beobachtungsreihen aus je 20 unabhängigen Koinzidenzbeobachtungen von je 50 Koinzidenzen festgelegt, diese Vergleichen wurden, nachdem VI und VIII in Karlsruhe beobachtet waren, nach der Rückkehr durch dieselbe Anzahl von Beobachtungen nochmals kontrolliert. Leider zeigte Pendel VI nach der Rückkehr Differenzen gegen die anderen Pendel, die sich auf ca. 18 Einheiten der 7. Dezimale für das Verhältnis der Schwingungsdauer beliefen. Eine genauere Untersuchung zeigte, daß der am Pendel befestigte Spiegel sich gelockert hatte. Da das Verhältnis seiner Schwingungsdauer zu Pendel VIII während des Aufenthaltes in Karlsruhe noch das alte geblieben war, so ist die Änderung jedenfalls erst auf der Rückreise von Karlsruhe nach Stuttgart — wahrscheinlich durch die Erschütterungen während der Eisenbahnfahrt — hervorgerufen. Man kann also entweder getreu dem oben ausgesprochenen Grundsatz auf die Benutzung der sich aus Pendel VI ergebenden Werte ganz verzichten, oder wird unter den gegebenen Verhältnissen von den Stuttgarter Vergleichsmessungen nur die vor der Reise nach Karlsruhe berücksich-

1) Wie erwähnt, geben die Beobachtungen von Pendel I gegen III denselben Wert, nämlich 980,914(32).

2) Eine sorgfältige Untersuchung hat ergeben, daß etwaige Störungen durch erdmagnetische Kräfte (wegen des Eisengehaltes) erst in weit höheren Dezimalen der Schwingungsdauer zum Ausdruck kommen können.

tigen; beide Rechnungsmodi geben nun, wie unten zu sehen, innerhalb der Fehlergrenzen dasselbe Resultat.

Die Berechnung der Unsicherheit der Resultate ist in derselben Weise wie oben für die Beobachtungen des Jahres 1900 durchzuführen.

I. Die Vergleichen in Stuttgart von

a) Pendel VII gegen VIII ergaben aus im ganzen (vor und nach der Reise nach Karlsruhe) 32 Beobachtungsreihen von je 20 unabhängigen Bestimmungen von 50 Koinzidenzen

$$\frac{t_7}{t_8} = 1,0000825(98)$$

mit einem mittleren Fehler von $\pm 0,000000099$ oder auf die letzte (7.) Dezimale bezogen von $\pm 0,99$ Einheiten.

b) Pendel V gegen VI ergaben aus 16 Beobachtungsreihen von je 20 unabhängigen Bestimmungen von 50 Koinzidenzen (vor der Reise)

$$\frac{t_5}{t_6} = 0,9999575(6)$$

mit einem mittleren Fehler von $\pm 0,00000013$ oder auf die letzte (7.) Dezimale bezogen von $\pm 1,3$ Einheiten.

II. Die Vergleichen in Karlsruhe und Stuttgart.

Pendel VI und VIII waren nach Karlsruhe gebracht; es ergaben die Beobachtungen in vier Nächten:

a) Pendel VII gegen VIII. 16 unabhängige Beobachtungsreihen von je 20 unabhängigen Bestimmungen der 50 Koinzidenzen

$$\frac{t'_7}{t'_8} = 0,9998848(0)$$

mit einem mittleren Fehler von $\pm 0,00000029$ oder auf die letzte (7.) Dezimale bezogen von $\pm 2,9$ Einheiten.

b) Pendel V gegen VI. 16 unabhängige Beobachtungsreihen aus je 20 unabhängigen Bestimmungen der 50 Koinzidenzen ergaben

$$\frac{t'_5}{t'_6} = 1,0000097(0)$$

mit einem mittleren Fehler von $\pm 0,00000019$ oder auf die letzte (7.) Dezimale bezogen von $\pm 1,9$ Einheiten.

Wie aus den Zahlen zu ersehen, sind die Zunahmen für beide Pendelpaare (gegen die Stuttgarter Vergleichen) die

gleichen. Daraus resultiert dann auch aus den Beobachtungen beider Pendelpaare derselbe Wert von g für Stuttgart, nämlich (unter Zugrundelegung des Haidischen Wertes für Karlsruhe $g_K = 980,982 \text{ cm}$)

aus Pendelpaar V und VI	aus Pendelpaar VII und VIII
980,917(77)	980,917(96)

Fügen wir auch hier den eben angegebenen zufälligen Fehlern jenen angenommenen unbekannten Fehler von $\pm 2,83$ Einheiten der 7. Dezimale der ermittelten Verhältnisse der Schwingungsdauern hinzu, so ergibt sich nach bekannten Regeln für die für Stuttgart ermittelten Werte eine Unsicherheit von g

aus Pendelpaar V und VI	aus Pendelpaar VII und VIII
$dg = \pm 0,00090$	$dg = \pm 0,00099$

Sieht man auch hier von der Berücksichtigung des unbekannten systematischen Fehlers ab, so erhält man den mittleren Fehler

aus Pendelpaar V und VI	aus Pendelpaar VII und VIII
$dg = \pm 0,00046$	$dg = \pm 0,00061$

Die im Jahre 1900 und 1904 erhaltenen Werte sind jedoch so unmittelbar nicht miteinander vergleichbar, da in Stuttgart der Beobachtungsraum in der Zwischenzeit verlegt war; der neue Pendelraum lag zwar in demselben Gebäude, aber um 5 m nördlicher und ca. um 50 m östlicher und um 3,175 m tiefer als der alte; daraus folgt, daß der 1900 erhaltene Wert um 0,0009 cm erhöht werden muß, um die um 3,175 m tiefere Lage der Pendellinse zu berücksichtigen, so daß der auf den neuen Pendelraum reduzierte Wert sein würde rund 980,915. Es wäre mithin gefunden unter Annahme der Konstanz des Wertes für Karlsruhe unter Verzicht auf die dubiosen Werte

für Stuttgart

Junl 1900	980,914(98) cm	{	$\pm 0,00064$
		{	$\pm 0,00107$
März 1904	980,917(96) "	{	$\pm 0,00061$
		{	$\pm 0,00099$

Mithin ergäbe sich eine Differenz von rund 3 Einheiten der 3. Dezimale, also das beinahe Fünffache (bez. Dreifache) des mittleren Fehlers.

Danach scheint mir die Annahme einer wirklichen Änderung der Schwerkraft oder genauer ihres Unterschiedes zwischen Stuttgart und Karlsruhe geboten zu sein.

Es fragt sich, ob vielleicht irgend sonstige Beobachtungen bestehen, mit denen eine solche Änderung in Zusammenhang stehen könnte; es liegt nahe, entsprechend dieser wahrscheinlichen Intensitätsänderung der Kraft sich die Frage vorzulegen, ob etwa die Richtung derselben ebenfalls Änderungen unterworfen wäre. Sieht man von kleinen Schwankungen ab, wie sie durch die Beobachtungen mit Horizontalpendeln nachgewiesen sind — bei denen es sich jedoch wohl nur mehr um lokale Bodenbewegungen handeln dürfte, so scheint die einzig verwandte Erscheinung die in neuerer Zeit nachgewiesene Variation der Polhöhe zu sein, und es möchte die Vermutung berechtigt sein, daß hier ein gewisser Zusammenhang bestünde.

Von dieser Variation der Polhöhe bez. den daraus abzuleitenden Schwankungen der Erdachse ist nachgewiesen worden¹⁾, daß sie periodisch verläuft. Sollte sich nun die Realität der nach meinen Beobachtungen wahrscheinlichen Schwerkraftsänderungen bewahrheiten und ein Zusammenhang mit jenen nachgewiesenen Schwankungen bestehen, so würden möglichenfalls auch die Schwerkraftsänderungen eine ähnliche Periode aufweisen.

Es sind deshalb Messungen in Vorbereitung, um auf der Zentralstation Stuttgart, auf einer zweiten, ca. 100 km östlichen, und auf einer dritten, ca. 100 km südlich gelegenen Station gleichzeitig etwa viermal im Jahr relative Schwerkraftsmessungen auszuführen.

Stuttgart, Phys. Inst. d. Techn. Hochschule, 29. Juni 1904.

1) Vgl. hauptsächlich Th. Albrecht, Resultate des internationalen Breitendienstes I.

(Eingegangen 30. Juli 1904.)

7. Fluidität und Leitfähigkeit einiger konzentrierter wässriger Salzlösungen unter 0°; von Willy Hechler.

(Auszug aus der Preisschrift und Inaug.-Dissertation, Münster 1904.)¹⁾

Nach Beobachtungen, die Déguisne²⁾ über die Leitfähigkeit verdünnter Lösungen angestellt und in Form einer quadratischen Interpolationsgleichung berechnet hatte, fand Hr. Kohlrausch³⁾, daß sie nach dieser Formel extrapoliert, einen Konvergenzpunkt bei -39° zeigen und schloß, daß bei dieser Temperatur die innere Reibung des unterkühlten Wassers unendlich groß werde, zumal durch diesen Punkt die ebenso aufgestellte und extrapolierte Gleichung für die Fluidität des Wassers geht. Die vorliegende Arbeit versuchte eine experimentelle Prüfung dieses Schlusses.

Da mit Wasser und verdünnten Lösungen starke Unterkühlungen nicht zu erreichen waren, konnten nur konzentriertere Lösungen untersucht werden, und auch hier war die Auswahl beschränkt, so daß sich die Hoffnung, aus dem Verhalten verschieden konzentrierter Lösungen desselben Salzes auf das der verdünnteren extrapolierend schließen zu können, bisher nicht erfüllte. Untersucht wurden Lösungen von NaCl, NaJ, KCNS, $KC_2H_3O_2$, Mischungen von $KNO_3 + NH_4CNS$, $NH_4NO_3 + KCNS$, sowie $CaCl_2$ in drei verschiedenen Konzentrationen (30,28; 32,22; 32,53 Proz.), die letzte Lösung bis -34° , die übrigen meist bis -21° . Die genauen Daten finden sich in den weiter unten wiedergegebenen Tabellen der Originalarbeit.

Die Bestimmung der relativen Fluiditäten wurde nach der Methode von Poiseuille ausgeführt, und zwar wurde der zur Verwendung gekommene Apparat möglichst der Form desjenigen angepaßt, welchen Hr. Heydweiller⁴⁾ bei seinen

1) In diesem Auszuge sind einige Mängel des Originals, auf welche Hr. Prof. F. Kohlrausch aufmerksam zu machen die Güte hatte, verbessert.

2) C. Déguisne, Dissertation Straßburg 1895.

3) F. Kohlrausch, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 42. 1901; 26. 1902; Proc. Roy. Soc. 71. p. 42—54. 1902.

4) A. Heydweiller, Wied. Ann. 55. p. 561. 1895; 59. p. 193. 1896.

Versuchen über die innere Reibung von Benzol und Äthyläther, sowie einiger anderer Flüssigkeiten oberhalb ihres Siedepunktes erprobt hat.

Die hier in Betracht kommende Theorie ist mit ganz geringen, durch einige Verschiedenheiten der beiden Apparate bedingte Abweichungen dieselbe, wie die in letztgenannten Arbeiten entwickelte; das Gleiche gilt von der Berechnung der durch die Ausflußgeschwindigkeiten bedingten Korrekturen.

Zu den elektrischen Widerstandsbestimmungen wurde ein Kohlrauschsches Widerstandsgefäß mit veränderlicher Kapazität und gut platinieren Elektroden¹⁾ verwendet. Die Untersuchungen wurden nach der Methode von Kohlrausch mit dem Hörtelefon ausgeführt.

Da nach eingehenden Versuchen eine einige Minuten andauernde Temperaturkonstanz von $\frac{1}{10}^{\circ}$ unterhalb 0° mit den zu Gebote stehenden Mitteln nicht zu erreichen war, so wurde in folgender Weise verfahren. Die Apparate zur Bestimmung der relativen Fluiditäten und Leitfähigkeiten mit den zu untersuchenden Lösungen, dem Thermometer etc. wurden gegen raschen Temperatúrausgleich mit der Umgebung möglichst gut geschützt, dann mit Hilfe von Eis-Kochsalz-Kältemischungen auf etwa -25° gebracht und die Beobachtungen ungefähr alle halben Stunden bei langsam steigender Temperatur angestellt. Für tiefere Temperaturen wurden Eis-Chlorcalcium-Kältemischungen sowie solche aus fester Kohlensäure und Äther verwendet.

Zu den im folgenden wiedergegebenen Tabellen der Beobachtungsergebnisse sei bemerkt, daß die Röhre zur Bestimmung der relativen Fluiditäten mit vier Marken versehen war, von denen je zwei benutzt wurden, je nachdem es die Natur der zu untersuchenden Lösung verlangte; bei Lösungen mit relativ großer Fluidität wurden die tieferen Marken, bei denen geringerer die höher angebrachten benutzt. Um sämtliche Beobachtungen aufeinander beziehen zu können, wurde bei 0° das Verhältnis der einzelnen Markenabstände untereinander unter gleichen Bedingungen bestimmt.

Die Rubriken 1—4 der Tabelle sind durch die Über-

1) F. Kohlrausch u. L. Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte p. 20. 1898.

schriften ohne weiteres verständlich; die fünfte enthält die Werte, welche sich aus der vierten unter Zugrundelegung der von Thorpe und Rodger¹⁾ erfolgreich gebrauchten Slotteschen Formel

$$f = a(t + x)^b$$

ergeben. Auch Hr. Kohlrausch hat von dieser Formel anfangs Gebrauch gemacht²⁾, um die Fluidität des Wassers darzustellen, später aber auch hier die quadratische Interpolationsformel benutzt³⁾, die schon von Poiseuille angewendet wurde, und von welcher Bousfield und Lowry⁴⁾ ihre gute Brauchbarkeit bereits gezeigt hatten.

Tabelle 1.

CaCl₂. $\sigma = 1,276$.

Fluiditätskurve. (80,288 Proz. CaCl₂.)

Temperatur	Durchgangszeit		Reziproke Durchgangszeit $\times 1000$		Diff. zwischen Beobachtung u. Berechnung in Proz.
	beobachtet	korrigiert	beobachtet	berechnet	
-20,42°	75,8"	75,5"	13,25	13,29	-0,31
20,10	74,8	74,8	13,37*	13,48	-0,85
19,45	72,1	71,8	13,93	13,91	+0,15
18,19	68,2	67,9	14,73	14,73	+0,01
17,06	65,2	64,8	15,43	15,48	-0,29
15,41	61,0	60,6	16,50	16,60	-0,57
13,93	57,5	57,1	17,51	17,63	-0,57
12,76	54,8	54,3	18,42	18,45	-0,19
11,66	52,6	52,1	19,19	19,24	-0,24
10,72	51,0	50,5	19,80	19,92	+0,62
9,72	48,8	48,3	20,70	20,66	+0,21
8,41	46,5	45,9	21,79*	21,64	+0,67
-20,03	74,6	74,3	13,46	13,53	-0,56
+ 0,03	35,9	35,2	28,41	28,35	+0,22
7,06	29,9	29,1	34,36	34,32	+0,13
7,58	29,5	28,6	34,97	34,83	+0,38
9,27	28,3	27,4	36,50	36,35	+0,39
11,27	27,1	26,2	38,17	38,18	-0,04
12,26	26,3	25,4	39,37	39,10	+0,69

Mittlerer Fehler $\pm 0,0728$

1) T. E. Thorpe u. J. W. Rodger, Phil. Trans. 185. p. 397—710. 1894.

2) F. Kohlrausch, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 42. 1901.

3) F. Kohlrausch, l. c. 26. 1902.

4) W. R. Bousfield u. T. M. Lowry, Proc. Roy. Soc. 71. p. 42 bis 54. 1902.

Tabelle 2.

 CaCl_2 . $\sigma = 1,276$.Leitfähigkeitskurve. (30,283 Proz. CaCl_2)

Temperatur	Widerstand	Leitfähigkeit		Differenz in Proz.
		beobachtet	berechnet	
-20,40°	375,2	0,0564	0,0564	-0,07
20,04	369,4	0,0572	0,0572	+0,05
19,38	359,7	0,0588	0,0587	+0,10
18,02	341,6	0,0619	0,0619	+0,02
16,95	328,2	0,0644	0,0644	0,00
15,29	308,5	0,0685	0,0685	+0,12
14,03	295,4	0,0716	0,0716	-0,17
12,87	282,9	0,0746	0,0745	+0,12
11,78	273,4	0,0772	0,0773	-0,13
10,84	265,2	0,0796	0,0797	-0,21
9,79	256,3	0,0824	0,0826	-0,26
8,82	247,8	0,0852	0,0852	+0,04
22,52	40,58	0,0520*	0,0517	+0,65
21,42	387,8	0,0544*	0,0541	+0,59
-20,18	369,3	0,0571*	0,0569	+0,47
+ 0,18	191,1	0,1105	0,1109	-0,42
0,14	191,3	0,1104	0,1108	-0,40
6,95	159,6	0,1323	0,1322	+0,07
7,44	157,7	0,1339	0,1338	+0,05
9,24	151,0	0,1401	0,1398	+0,24
11,24	144,0	0,1466	0,1465	+0,04
12,25	140,8	0,1500	0,1500	-0,01

Mittlerer Fehler $\pm 0,00020$

Tabelle 3.

CaCl_2 . $\sigma = 1,295$. Fluidität. (32,222 Proz. CaCl_2 .)

Temperatur	Durchgangszeit		Reziproke Durchgangszeit $\times 1000$		Differenz in Proz.
	abgelesen	korrigiert	beobachtet	berechnet	
-20,65°	83,2"	88,9"	11,25	Diese Werte gehören einer Reihe an, bei welcher die Lösung wahrscheinlich weniger konzentriert war, als bei der folgenden.	
20,58	88,3	88,0	11,36		
20,22	87,4	87,1	11,48		
19,29	83,2	82,9	12,06		
17,08	76,5	76,2	13,12		
18,83	82,7	82,4	12,14	12,66	-0,26
17,71	79,5	79,2	12,63	13,59	-0,94
16,03	74,7	74,3	13,46	14,31	-0,29
14,76	70,5	70,1	14,27	15,00	-0,53
13,66	67,4	67,0	14,93	15,77	-0,78
12,27	63,9	63,5	15,65	16,31	+0,17
11,38	61,6	61,2	16,34	19,20	-0,24
- 6,85	52,7	52,2	19,16	24,16	-0,01
+ 0,21	42,0	41,4	24,16	28,22	+1,20
5,49	35,7	35,0	28,57	30,20	+1,85
7,92	33,3	32,5	30,77	31,69	+3,02
9,71	31,4	30,6	32,68	33,78	+2,78
11,09	30,4	29,6	33,78		

Mittlerer Fehler $\pm 0,0945$

Tabelle 4.

CaCl_2 . $\sigma = 1,295$. Leitfähigkeit. (32,222 Proz. CaCl_2 .)

Temperatur	Widerstand	Leitfähigkeit		Differenz in Proz.
		beobachtet	berechnet	
-20,64°	119,0	0,0517	0,0516	+0,12
20,62	118,8	0,0518	0,0517	+0,19
20,27	117,0	0,0526	0,0524	+0,27
19,43	112,9	0,0545	0,0542	+0,40
18,86	110,7	0,0556	0,0555	+0,13
18,82	111,1	0,0554	0,0556	-0,34
17,77	105,5	0,0583	0,0579	+0,72
17,36	104,4	0,0589	0,0588	+0,15
16,24	99,8	0,0617	0,0614	+0,49
14,93	95,2	0,0646	0,0644	+0,37
13,70	91,4	0,0673	0,0673	+0,03
12,43	87,4	0,0704	0,0704	+0,02
11,51	84,8	0,0725	0,0726	-0,14
9,17	78,4	0,0784	0,0785	-0,10
- 7,03	73,4	0,0838	0,0841	-0,27
+ 0,09	59,3	0,1037	0,1038	-0,07
0,22	59,1	0,1040	0,1041	-0,14
5,18	51,8	0,1186	0,1190	-0,26
6,04	50,7	0,1213	0,1216	-0,25
7,88	48,4	0,1270	0,1274	-0,28
9,64	46,4	0,1325	0,1330	-0,38
11,07	44,8	0,1372	0,1377	-0,38

Mittlerer Fehler $\pm 0,00026$

Tabelle 5.

 CaCl_2 $\sigma = 1,299$.Fluidität. (82,533 Proz. CaCl_2 .)

Temperatur	Durchgangszeit		Reziproke Durchgangszeit $\times 1000$		Differenz in Proz
	abgelesen	korrigiert	beobachtet	berechnet	
- 20,63	92,2	91,9	10,88*	10,98	- 0,43
20,23	90,1	89,8	11,14	11,11	- 0,20
19,72	88,6	88,3	11,33	11,35	- 0,26
19,01	86,4	86,1	11,61	11,69	- 0,69
18,16	83,5	83,2	12,02	12,11	- 0,75
17,05	80,1	79,8	12,53*	12,67	- 1,09
14,31	71,5	71,1	14,07	14,11	- 0,33
13,42	69,2	68,8	14,54	14,61	- 0,48
11,56	64,5	64,1	15,60	15,68	- 0,49
10,57	61,9	61,5	16,26	16,26	+ 0,01
- 9,67	60,0	59,6	16,78	16,80	- 0,15
+ 0,09	42,9	42,4	23,59	23,52	+ 0,27
0,17	42,9	42,4	23,59	23,58	+ 0,004

Mittlerer Fehler $\pm 0,0724$

Marken I und III berechnet aus den Beobachtungen mit I und II.

Temperatur	Durchgangszeit bei I u. II		Reziproke Durchgangszeit $\times 1000$			Differenz in Proz.
	abgelesen	korrigiert	a. d. Beobachtung mit I u. II	a. d. Umrechnung für I u. II	aus den Konstanten	
- 33,00°	82,4''	82,8''	12,15	5,91	6,14	- 3,87
30,16	70,4	70,3	14,23	6,92	7,08	- 2,34
28,27	63,5	63,4	15,77	7,68	7,76	- 1,12

Tabelle 6.

CaCl₂. $\sigma = 1,299$.Leitfähigkeit. (32,533 Proz. CaCl₂.)

Temperatur	Widerstand	Leitfähigkeit		Differenz in Proz.
		beobachtet	berechnet	
-33,58°	555,7	0,0285	0,0276	+2,98
32,58	527,5	0,0300	0,0292	+2,67
30,58	478,4	0,0331	0,0324	+2,00
29,58	454,8	0,0348	0,0341	+1,96
28,09	424,4	0,0373	0,0367	+1,58
20,60	308,0	0,0514	0,0511	+0,47
20,24	303,2	0,0522	0,0519	+0,56
19,73	297,8	0,0531	0,0530	+0,32
19,06	289,3	0,0547	0,0544	+0,51
18,21	279,7	0,0566	0,0563	+0,50
17,12	268,3	0,0590	0,0587	+0,41
14,41	242,9	0,0651	0,0649	+0,37
13,54	235,2	0,0673	0,0670	+0,43
11,71	221,1	0,0716	0,0714	+0,25
10,64	213,1	0,0743	0,0741	+0,24
- 9,74	206,9	0,0765	0,0764	+0,16
+ 0,03	153,4	0,1031	0,1034	-0,25
0,10	153,1	0,1033	0,1036	-0,25
0,09	153,1	0,1033	0,1036	-0,22
0,16	152,8	0,1038	0,1038	-0,21

Mittlerer Fehler $\pm 0,00044$

Tabelle 7.

NaCl. $\sigma = 1,170$.¹⁾

Leitfähigkeit. (22,3 Proz. NaCl.)

Temperatur	Widerstand	Leitfähigkeit		Differenz in Proz.
		beobachtet	berechnet	
-17,70°	117,1	0,0706*	0,0714	-1,05
17,36	114,5	0,0722	0,0723	-0,18
16,05	108,1	0,0765	0,0760	+0,69
13,96	101,1	0,0818	0,0820	-0,29
12,81	97,0	0,0853	0,0855	-0,18
11,29	92,4	0,0895	0,0901	-0,64
8,57	84,1	0,0984	0,0986	-0,22
6,39	78,4	0,1056	0,1057	-0,16
- 4,04	72,8	0,1136	0,1137	-0,07
+ 0,05	64,6	0,1281	0,1241	-0,04
2,54	60,0	0,1378	0,1373	+0,33
4,20	57,5	0,1440	0,1436	+0,24
7,59	52,6	0,1572	0,1569	+0,16
9,10	50,6	0,1635	0,1630	+0,31

Mittlerer Fehler $\pm 0,00036$

1) Die Fluiditätsbestimmung mißlang wegen zu kleiner Durchflußzeiten.

Tabelle 8.

NaJ. $\sigma = 1,785$.

Fluidität. (59,5 Proz. NaJ.)

Temperatur	Durchgangszeit		Reziproke Durchgangszeit $\times 1000$		Differenz in Proz.
	abgelesen	korrigiert	beobachtet	berechnet	
-19,61°	82,3''	81,8''	12,23	Die Kurve zeigt, daß sich bei diesen Temperaturen wahrscheinlich Kryohydrat in der Lösung befand	
19,09	75,2	75,7	13,21		
18,07	70,9	70,4	14,21		
17,03	67,6	67,1	14,90		
16,06	64,5	64,0	15,63	14,23	+0,18
14,54	59,9	59,3	16,86	15,00	-0,63
8,20	44,6	43,9	22,78	15,74	-0,71
- 6,21	41,2	40,4	24,75	16,94	-0,48
+ 0,06	32,4	31,3	31,95	22,67	+0,49
3,11	29,3	28,1	35,59	24,70	+0,20
5,72	27,0	25,7	38,91	31,93	+0,07
7,90	25,6	24,2	41,32	35,91	-0,91
				39,58	-1,71
				42,88	-3,64

Mittlerer Fehler $\pm 0,0936$

Tabelle 9.

NaJ. $\sigma = 1,785$.

Leitfähigkeit. (59,5 Proz. NaJ.)

Temperatur	Widerstand	Leitfähigkeit		Differenz in Proz.
		beobachtet	berechnet	
-19,62°	136,4	0,0607	0,0606	+0,08
19,15	132,2	0,0626	0,0620	+0,96
18,15	127,1	0,0651	0,0649	+0,31
17,11	121,5	0,0681	0,0680	+0,10
16,11	117,0	0,0707	0,0711	-0,52
14,42	108,4	0,0763	0,0763	-0,07
13,33	103,8	0,0797	0,0799	-0,16
11,87	98,0	0,0844	0,0847	-0,33
8,28	85,3	0,0969	0,0970	-0,09
- 6,30	79,5	0,1040	0,1042	-0,13
0,00	64,3	0,1287	0,1285	+0,16
+ 2,42	59,7	0,1385	0,1384	+0,05
3,09	58,5	0,1385	0,1412	+0,07
5,65	54,3	0,1523	0,1522	+0,02
7,87	51,1	0,1620	0,1621	-0,04

Mittlerer Fehler $\pm 0,00023$

Tabelle 10.

KCNS. $\sigma = 1,347$.

Fluidität.

Temperatur	Durchgangszeit		Reziproke Durchgangszeit $\times 1000$			Differenz in Proz.
	abgelesen	korrigiert	beobachtet II u. IV	berechnet II u. IV	berechnet I u. III	
-20,31°	54,7"	54,1"	18,48*	18,30	29,39	+0,97
19,32	53,6	53,0	18,87	18,89	30,00	-0,14
18,38	51,8	51,2	19,53	19,47	31,05	+0,34
16,45	49,3	48,7	20,53	20,67	32,63	-0,67
12,00	43,1	42,4	23,59	23,63	37,50	-0,20
10,42	41,4	40,6	24,63	24,74	39,16	-0,46
9,00	39,6	38,8	25,77	25,77	40,98	+0,01
6,24	36,4	35,5	28,17	28,00*	—	+0,60
-4,71	34,9	34,0	29,41	29,03*	—	+1,29
+0,12	31,4	30,3	33,00	33,01	52,48	-0,02

Mittlerer Fehler $\pm 0,0882$

Tabelle 11.

KCNS. $\sigma = 1,347$.

Leitfähigkeit. (Doppelreihe.)

Temperatur	Widerstand	Leitfähigkeit		Differenz in Proz.
		beobachtet	berechnet	
-20,78°	235,0	0,1357	0,1358	-0,07
20,51	233,2	0,1367	0,1369	-0,15
20,04	229,9	0,1387	0,1388	-0,07
19,53	226,3	0,1410	0,1409	+0,07
18,62	220,0	0,1450	0,1447	+0,12
15,90	204,0	0,1563	0,1562	+0,06
14,44	196,0	0,1627	0,1624	+0,20
13,27	190,2	0,1676	0,1675	+0,06
11,98	183,8	0,1735	0,1732	+0,17
9,95	174,9	0,1823	0,1822	+0,06
8,37	168,2	0,1896	0,1894	+0,11
20,36	231,8	0,1379	0,1375	+0,29
19,66	225,7	0,1413*	0,1404	+0,64
18,45	218,5	0,1460	0,1454	+0,41
16,53	207,7	0,1586	0,1535	+0,07
14,65	197,2	0,1615	0,1615	0,00
12,09	184,5	0,1728	0,1727	+0,06
10,53	177,5	0,1797	0,1796	+0,06
9,07	171,3	0,1861	0,1862	-0,05
6,30	160,2	0,1994	0,1989	+0,25
-4,78	154,6	0,2063	0,2059	+0,19
+0,14	139,3	0,2290	0,2294	-0,17

Mittlerer Fehler $\pm 0,00029$

Tabelle 12.

$5 \text{ NH}_4\text{NO}_3 + 113 \text{ KCNS. } \sigma = 1,30.^1)$
Leitfähigkeit.

Temperatur	Widerstand	Leitfähigkeit		Differenz in Proz.
		beobachtet	berechnet	
-20,86°	221,5	0,1440	0,1443	-0,19
20,70	220,1	0,1449	0,1450	-0,04
20,07	215,9	0,1477	0,1477	+0,03
19,73	213,5	0,1494	0,1492	+0,15
19,34	211,4	0,1509	0,1509	-0,01
18,64	207,1	0,1540	0,1539	+0,07
17,84	202,9	0,1572	0,1575	-0,17
17,07	198,7	0,1605	0,1609	-0,23
16,20	193,9	0,1645	0,1648	-0,21
15,63	190,8	0,1672	0,1674	-0,10
13,75	181,7	0,1755	0,1760	-0,25
12,10	173,8	0,1835	0,1836	-0,04
10,92	168,9	0,1889	0,1891	-0,15
9,92	164,5	0,1939	0,1939	-0,01
9,25	162,0	0,1969	0,1971	-0,11
8,64	159,6	0,1999	0,2001	-0,07
7,78	156,3	0,2045	0,2042	+0,19
7,13	153,9	0,2072	0,2073	-0,06
6,37	151,0	0,2112	0,2110	+0,09
6,00	149,8	0,2129	0,2128	+0,02
4,71	145,5	0,2192	0,2192	-0,01
0,10	131,7	0,2422	0,2425	-0,10
-0,07	131,7	0,2422	0,2427	-0,09
+4,34	120,3	0,2652	0,2657	-0,21
5,06	118,6	0,2688	0,2695	-0,24
5,90	116,8	0,2731	0,2740	-0,32
6,58	115,2	0,2769	0,2776	-0,27
7,17	114,0	0,2798	0,2808	-0,37

Mittlerer Fehler $\pm 0,00040$

1) Auch hier mißlang die Fluiditätsbestimmung.

Tabelle 13.

$9\text{KNO}_3 + 65\text{NH}_4\text{CNS}$. $\sigma = 1,125$.
Fluidität.

Temperatur	Durchgangszeit		Reziproke Durchgangszeit $\times 1000$			Differenz in Proz.
	abgelesen	korrigiert	beobachtet II u. IV	berechnet II u. IV	berechnet I u. III	
-20,62°	33,5"	32,7"	30,58*	30,08	48,62	+1,66
20,05	33,4	32,5	30,77	30,74	48,92	+0,10
19,06	32,4	31,5	31,75	31,90	50,48	-0,47
18,02	31,4	30,5	32,79	33,12	52,13	-1,02
16,92	30,0	29,1	34,36	34,43	54,54	-0,19
15,87	29,1	28,1	35,59	35,69	56,58	-0,28
12,83	26,5	25,4	39,37	39,38	62,60	-0,04
10,10	24,5	23,4	42,74	42,77	67,95	-0,08
- 8,55	23,5	22,3	44,84	44,72	71,30	+0,27
+ 0,06	19,3	17,9	55,87	55,88	88,83	+0,02
0,10	19,3	17,9	55,87	55,93	88,83	-0,11

Mittlerer Fehler $\pm 0,1456$

Tabelle 14.

$9\text{KNO}_3 + 65\text{NH}_4\text{CNS}$. $\sigma = 1,125$.
Leitfähigkeit.

Temperatur	Widerstand	Leitfähigkeit		Differenz in Proz.
		beobachtet	berechnet	
-20,64°	211,4	0,1509	0,1510	-0,10
20,10	207,9	0,1534	0,1535	-0,06
19,16	201,9	0,1583	0,1579	+0,26
18,06	195,5	0,1635	0,1631	+0,24
17,22	190,8	0,1671	0,1671	-0,01
16,32	186,1	0,1714	0,1715	-0,05
15,79	182,8	0,1748	0,1741	+0,46
12,71	168,6	0,1892	0,1892	-0,03
10,04	157,2	0,2028	0,2028	+0,03
- 8,46	151,2	0,2109	0,2109	+0,01
+ 0,05	124,4	0,2565	0,2568	-0,11
0,07	124,5	0,2568	0,2569	-0,03
0,09	124,3	0,2566	0,2570	-0,15

Mittlerer Fehler $\pm 0,00034$

(Unsicherere Beobachtungen sind mit * bezeichnet.)

Von den Fluiditätsbeobachtungen der erwähnten Lösungen waren einige, wie die mit NaCl-Lösung, mit der Lösung von $5\text{NH}_4\text{NO}_3 + 113\text{KCNS}$, $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ zur Konstantenberechnung der in Frage stehenden Formel nicht geeignet. Die aus den anderen Beobachtungsreihen ermittelten Werte für a , x und b sind in der Tabelle p. 169 zusammengestellt.

Ein Blick auf die in dieser Tabelle unter x aufgeführten Werte zeigt, daß bei den hier untersuchten Lösungen der Konvergenzpunkt erheblich tiefer liegt als beim Wasser. W. R. Bousfield und T. M. Lowry¹⁾ haben zuerst darauf hingewiesen, daß die Konstanten von dem, dem Experimente unterworfenen Temperaturintervall abhängig sind, auf welches die Formel angewendet wurde. Das geschah z. B. von Hrn. Kohlrausch auf das Gebiet von $+2^\circ$ bis $+34^\circ$, wobei sich die Formel

$$\eta = 2,989(t + 38,5)^{-1,40} \text{ C.G.S.}$$

ergab. Benutzt man aber das von Thorpe und Rodger²⁾ untersuchte Intervall von 0° bis 100° , so ergibt sich

$$\eta = 5,9849(t + 43,252)^{-1,5423},$$

also ein um ungefähr 5° tieferer Konvergenzpunkt; für das Intervall von 0° bis $+8^\circ$ finden Bousfield und Lowry sogar die Formel

$$\eta = 58,7375(t + 58,112)^{-1,9944},$$

also einen um 20° tieferen Konvergenzpunkt; dieser letztere Wert fällt schon mit den sich aus den vorliegenden Beobachtungen ergebenden Konvergenzpunkten der Leitfähigkeitskurven der konzentrierten Lösungen von NaJ und $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ zusammen. Ein noch stärkerer Beweis dafür, daß die in Frage stehende Formel nur für eng begrenzte Gebiete zulässig ist, und es deshalb nicht angängig ist, gerade einen so kritischen Wert, wie den der Nullfluidität, aus ihr durch Extrapolation abzuleiten, geht aus Berechnungen hervor, welche Bousfield und Lowry mit Beobachtungsdaten von Thorpe und Rodger über die innere Reibung von Amylalkohol vornahmen. Wendet man nämlich die angeführte Formel auf diese Beob-

1) W. R. Bousfield u. T. M. Lowry, l. c.

2) T. E. Thorpe u. J. W. Rodger, l. c.

$$f = a(b + x)^b$$

Lösung	Spez. Gewicht	Gehalt in Proz.	An-nähernde Normalität	α		x		b	
				Leitfähig-keit	Fluidität	Leitfähig-keit	Fluidität	Leitfähig-keit	Fluidität
CaCl_2	1,276	30,28	7,0	$7,550 \cdot 10^{-2}$	$6,064 \cdot 10^{-2}$	64,053	52,855	1,752	1,549
"	1,295	32,22	7,6	$5,948 \cdot 10^{-2}$	$7,784 \cdot 10^{-3}$	64,201	63,006	1,793	1,939
"	1,299	32,53	7,7	$2,022 \cdot 10^{-2}$	$4,373 \cdot 10^{-5}$	69,819	89,966	2,011	2,932
NaCl	1,170	22,30	4,5	$4,529 \cdot 10^{-2}$	—	66,681	—	1,892	—
NaJ	1,785	59,50	10,0	$7,054 \cdot 10^{-2}$	$3,572 \cdot 10^{-5}$	58,629	79,619	1,844	3,130
KClNS	1,347	—	—	$3,839 \cdot 10^{-1}$	$1,197 \cdot 10^{-4}$	70,801	[103,94]	1,500	2,597
$5\text{NH}_4\text{NO}_3$ + 113KClNS	1,300	—	—	$3,682 \cdot 10^{-2}$	—	71,812	—	1,519	—
9KNO_3 + 67NH ₄ ClNS	1,125	—	—	$3,811 \cdot 10^{-2}$	$3,427 \cdot 10^{-1}$	70,534	53,783	1,530	1,278
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$	1,267	49,8	6,5	$8,775 \cdot 10^{-3}$	—	57,712	—	2,179	—

achtungen an, so ergibt sich für das Intervall von 0° bis $+35^{\circ}$ ein Konvergenzpunkt von -101° , für 35 bis 73° ein solcher von -65° und für 73 bis 124° ein solcher von -8° . Nun ist allerdings fraglich, ob die für Wasser und wässrige Salzlösungen aufgestellte Formel so ohne weiteres auf jede beliebige Flüssigkeit angewendet werden darf. Jedenfalls ergibt sich aus dem Gesagten, daß man bei der Berechnung der Konstanten aus verschiedenen Beobachtungsreihen zum Zwecke der Auffindung von Beziehungen unter ihnen möglichst dieselben Temperaturintervalle zugrunde legen muß, wie es bei den vorliegenden Berechnungen geschehen ist; wo eben zugänglich wurden als Fixpunkte -20° , -10° und 0° genommen und nur, wo die Beobachtungen zwischen -18° und -20° bez. -16° und -20° noch zu große Abweichungen vom Mittelwerte zeigten, wurden -18° , -9° und 0° bez. -16° , -8° und 0° benutzt.

In der englischen Arbeit¹⁾ hebt Hr. Kohlrausch selbst hervor, daß die weitgehende Extrapolation einer empirischen Formel nie den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen kann. Er macht ferner darauf aufmerksam, daß die Extrapolation auf Null im vorliegenden Falle nur eine formelle Bedeutung haben kann, weil hier die Kurven die Abszissenachse nur tangential treffen können, andernfalls man zu der Annahme negativer physikalischer Größen jenseits der Achse gezwungen würde.

Es bleibt also die Frage: verlaufen sämtliche Leitfähigkeits- und Fluiditätskurven vom gleichen Punkte ab tangential zur Abszissenachse und wo liegt dieser Punkt? Spezieller: verlaufen Fluiditäts- und Leitfähigkeitskurve derselben Lösung und Konzentration gleichmäßig, und haben sie vor allen Dingen einen und denselben Konvergenzpunkt?

Die in der Tab. p. 169 unter „x“ aufgeführten Werte, welche den Abstand des Konvergenzpunktes vom Nullpunkte darstellen, sind alle mehr oder weniger verschieden. Er wäre möglich, daß sich diese Verschiedenheit wenigstens verringert, wenn man mit Lösungen gleicher Normalität arbeiten könnte; auf solche beziehen sich die in der englischen Arbeit Hrn. Kohl-

1) F. Kohlrausch, l. c. p. 341.

rauschs zusammengestellten Beobachtungen mit 16 verschiedenen *sehr verdünnten* Lösungen. Andererseits finden Lyle und Hosking¹⁾ für Lösungen von NaCl verschiedener Normalität durch graphische Extrapolation aus Beobachtungen oberhalb 0° denselben Konvergenzpunkt bei $-35,5^{\circ}$, sowie neuerdings R. Hosking²⁾ aus Beobachtungen an LiCl-Lösungen verschiedener Konzentration, die für zwei konzentriertere (2,3 und 6,7 normal) derselben unter 0° bis -8° bez. -15° ausgedehnt sind, einen tieferen Konvergenzpunkt bei $-48,1^{\circ}$. Diese Extrapolation, der die Formeln $F = T^n/a$ für Fluidität, und $C = T^n/b$ für Molekularleitfähigkeit zugrunde gelegt sind, ist aber noch recht unsicher. Bousfield und Lowry³⁾ vermuten, auf Rechnungen gestützt, daß nicht allein die Leitfähigkeit und die Zähigkeit des Wassers derselben Grenztemperatur zustreben, sondern daß ihre Änderung mit der Temperatur auch durch *eine* Formel ausgedrückt und durch *eine* Kurve dargestellt werden kann.

In bezug auf die Frage, ob Fluiditäts- und Leitfähigkeitskurve derselben Lösung und Konzentration gleichmäßig verlaufen, ist das auch von anderen Beobachtern gefundene Resultat von Wichtigkeit, daß für verschieden konzentrierte Lösungen desselben Salzes die Leitfähigkeits- und Fluiditätskurven in der Reihenfolge ihrer Konzentrationen konvergieren derart, daß die Kurve der verdünnteren die Abszissenachse eher trifft, als die der konzentrierteren.

Mit Ausnahme der Reihe für die gemischte NaJ- und $KC_2H_3O_2$ -Lösung zeigen die Leitfähigkeitskurven aller untersuchten Lösungen eine bemerkenswerte Übereinstimmung der durch Extrapolation ermittelten Lage der Konvergenzpunkte. Über die Berechtigung zur Ausnahme der beiden bezeichneten Lösungen siehe die Originalarbeit p. 47.

Zu erwähnen ist weiter noch eine Arbeit⁴⁾ von Hrn. Kunz aus dem physikalischen Institut der Technischen Hochschule

1) T. R. Lyle u. R. Hosking, Phil. Mag. (6) 3. p. 487—493. 1902.

2) R. Hosking, Phil. Mag. (6) 7. p. 469. 1904.

3) W. R. Bousfield u. M. T. Lowry, l. c.

4) J. Kunz, Inaugural-Dissertation, Zürich 1902. Diese Arbeit erschien erst, als der experimentelle Teil der vorliegenden Untersuchung fast abgeschlossen war.

zu Zürich, welche teilweise das gleiche Thema behandelt, wie die vorliegende.

Herr Kunz untersuchte die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen bei möglichst tiefen Temperaturen unter 0° . Um auch Beobachtungen unterhalb -30° anstellen zu können, wurden Schwefelsäurelösungen benutzt, natürlich stark konzentrierte. Der Verfasser kommt zu dem Schlusse, daß die quadratische Temperaturformel $k_t = k_0(1 + \alpha t + \beta t^2)$ unterhalb -35° die Beobachtungen nicht mehr darzustellen vermag. Wendet man auf die von ihm ermittelten Werte die oben angegebene Slottessche Formel für die Reibungskonstanten des Wassers an, so zeigen die berechneten von den beobachteten Abweichungen von mehreren Prozent. Dieses ist nach dem oben über die Gültigkeit der Formel Gesagten ohne weiteres erklärlich. Es fragt sich jedoch auch hier, ob man die Gültigkeitsgrenzen einer für verdünnte Salzlösungen aufgestellten Formel an konzentrierten Säurelösungen, bei denen man eher von einer Lösung des Wassers in Säure, als umgekehrt reden kann, zu prüfen berechtigt ist, um die an den letzteren gemachten Erfahrungen auf die ersteren zu übertragen. Unter den von Hrn. Kunz untersuchten Konzentrationen befinden sich auch zwei, welche direkt oberhalb und unterhalb derjenigen Konzentration liegt, welche einer Lösung von der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Diese Lösung ist nach Versuchen von Hrn. Pictet noch bei -140° flüssig, und muß also auch bis zu dieser Temperatur eine endliche innere Reibung und vermutlich auch eine meßbare elektrische Leitfähigkeit besitzen. Daraus nun ableiten zu wollen, daß das Gleiche für Salzlösungen zuträfe, wäre doch sicher nicht zulässig. Es ist schade, daß bei den einzelnen Kunzschen Kurven nicht mehr Beobachtungspunkte vorliegen, da sie sich dann zur Anwendung der Formel auf kleine Intervalle eignen würde.

Hr. Kohlrausch erklärt die Erscheinung, daß die Fluiditätskurve des Wassers und die Leitfähigkeitskurve verdünnter wässriger Lösungen ungefähr denselben Konvergenzpunkt haben, durch die Annahme, daß die Ionen mit Wasserhüllen wandern, durch welche der elektrolytische Widerstand und seine Abhängigkeit von der Temperatur wesentlich bestimmt wird.

Bousfield und Lowry haben neuerdings eine Theorie aufgestellt, durch welche die Kohlrauschsche modifiziert wird. Dieselbe besagt, daß die Leitfähigkeit eines Elektrolyten in der ganzen Reihe von Temperaturen, bei denen er ein Leiter ist, durch eine Kurve dargestellt werden kann, welche bei einer bestimmten, von der Natur des Lösungsmittels und des Gelösten, sowie der Konzentration der Lösung abhängigen Temperatur ein Maximum zeigt. Oberhalb und unterhalb dieser Temperatur nimmt die Leitfähigkeit zuerst stark, dann langsamer ab, um sich schließlich der Abszissenachse asymptotisch zu nähern.

Zum weiteren Studium der Frage nach der gemeinsamen Nullfluidität und -leitfähigkeit werden sich Beobachtungen mit Chlorcalciumlösungen systematisch abgeänderter Konzentration eignen, welche bisher vom Verfasser aus Mangel an Zeit nicht haben angestellt werden können. Auch die Beobachtungsreihen von Lyle und Hosking der Fluidität und Leitfähigkeit von NaCl-Lösungen von 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 2,0 und 4,0 facher Normalität können unterhalb 0° fortgesetzt werden; ebenso die erwähnten Beobachtungen Hoskings an LiCl-Lösungen. Es würde sich dann zeigen, ob wenigstens für die experimentell weiter verfolgbaren konzentrierteren Lösungen die von den Verfassern durch graphische Extrapolation ermittelte Nullfluidität und -leitfähigkeit bei -35° bez. -48° bestätigt wird. Bei der Anwendung der Slottischen Formel auf die Beobachtungsreihen von Lyle und Hosking ergibt sich ein bedeutend tieferer und für die einzelnen Konzentrationen verschiedener Konvergenzpunkt.

Münster i. W., Physik. Institut der Universität.

(Eingegangen 28. Juli 1904.)

8. *Über die Einwirkung von Röntgenstrahlen auf Flußspat;*

von A. Winkelmann u. R. Straubel.

(Hiersa Taf. I, Figg. 1—4.)

Vor kurzem ist eine Arbeit über den obigen Gegenstand von W. Radeboldt¹⁾ erschienen, die unsere früheren Untersuchungen²⁾ nur zum Teil bestätigt. Wir hatten gezeigt, daß, wenn Röntgenstrahlen auf nicht polierte, sondern rauhe Flußspatplatten bestimmter Herkunft fallen, eine Umwandlung der Röntgenstrahlen stattfindet; die von dem Flußspat ausgehenden Strahlen nannten wir kurz Flußspatstrahlen. Wir konnten von diesen Strahlen zeigen, daß sie ein dünnes Blatt von Papier oder Stanniol nicht durchdringen und sich hierdurch schon wesentlich von den Röntgenstrahlen unterscheiden. Wir hatten ferner nach zwei verschiedenen Methoden den Brechungsexponenten der Flußspatstrahlen zu bestimmen gesucht; und zwar ermittelten wir einerseits den mittleren Brechungsexponenten dieser Strahlen, ferner erzeugten wir ein Spektrum derselben. Das Ergebnis dieser Versuche zeigte eine genügende Übereinstimmung: die mittlere Wellenlänge ergab sich gleich $274\ \mu\mu$; das Spektrum erwies sich als kontinuierlich und reichte von 396 bis $233\ \mu\mu$; an den Enden war das Spektrum schwächer, das Maximum der Intensität lag ungefähr bei $280\ \mu\mu$.

Ferner untersuchten wir Flußspatkristalle, die aus 15 verschiedenen Fundorten stammten; das Resultat sprachen wir so aus: „Die Wirkung dieser Flußspate war eine sehr verschiedene: bei einigen konnte man überhaupt keine Wirkung bei kurzer Expositionsdauer wahrnehmen, bei anderen waren schwache Wirkungen zu konstatieren; am stärksten war die Wirkung der Kristalle, welche wir früher zu unseren Ver-

1) W. Radeboldt, Inaug.-Diss. Rostock 1903.

2) A. Winkelmann u. R. Straubel, Wied. Ann. 59. p. 336. 1896.

suchen benutzt hatten und welche aus der Schweiz von der Oltscherenalp¹⁾ bei Brienz stammten.“

Hr. Radeboldt konnte mit einem Spektrographen, der eigens für Aufnahmen im ultravioletten Teil des Spektrums angefertigt war, keine Resultate erzielen, da die Wirkung zu schwach war; selbst bei geradem Durchgang (ohne Prisma) fand er keinerlei Einwirkung auf die photographische Platte. Flußspatstücke von der Oltscherenalp standen Hrn. Radeboldt nicht zur Verfügung. Dagegen war eine Anordnung, bei der ohne Linsen die Entfernungen von Flußspat, Quarzprisma und photographischer Platte möglichst klein gemacht waren, insofern von Erfolg, als sich deutliche Wirkungen auf der photographischen Platte ergaben; allerdings mußte die Expositionszeit sehr lang — 1,5 Stunden — sein. Das Resultat der Messungen war, daß die Strahlen des einen Kristalles aus Westmoreland in dem Gebiet von 630 bis 480 $\mu\mu$ und die Strahlen des anderen Kristalles aus Sarntal zwischen 475 und 425 $\mu\mu$ lagen. Diese Strahlengruppen liegen beide im sichtbaren Teile des Spektrums. Auch die sonst noch untersuchten Kristalle zeigten keine ultravioletten Strahlen. Das Gesamtergebnis der Versuche bezüglich der Wellenlängenmessungen faßt Hr. Radeboldt deshalb dahin zusammen: „Bei den untersuchten Fluoriten zeigen sich keine ultravioletten Strahlen, sondern nur solche, die in dem sichtbaren Spektralgebiet liegen“.

Im Gegensatz hierzu haben wir bei unseren früheren Untersuchungen gefunden, daß die Flußspatstrahlen im Ultravioletten liegen. Da Hr. Radeboldt keine Fluorite von der Oltscherenalp, die zu unseren Versuchen gedient haben, untersucht hat, so ist zu vermuten, daß die Wellenlänge ebenso wie die Intensität der von den Fluoriten ausgesandten Strahlen sehr verschieden sein kann, eine Vermutung, die dadurch eine wesentliche Stütze erhält, daß die Wellenlängengebiete der beiden Fluorite, die Hr. Radeboldt angegeben hat, nicht nur nicht annähernd zusammenfallen, sondern vollständig voneinander getrennt sind.

Wir haben nun unsere früheren Versuche über die von dem Flußspat ausgesandten Strahlen nochmals aufgenommen,

1) Muß „Oltscherenalp“ heißen, wie Hr. Radeboldt mitteilt.

und zwar zunächst nach einer Methode, welche außerordentlich bequem die Entscheidung liefert, ob die Flußstrahlen hauptsächlich im sichtbaren oder ultravioletten Gebiet liegen. Die Methode beruht auf der Anwendung verschiedener Gläser, von denen das eine nur die sichtbaren Strahlen durchläßt, während die anderen auch ultravioletten Strahlen den Durchtritt gestatten.

Es wurde zunächst mit einem Spektrographen die Absorption der Gläser untersucht.¹⁾ Als Lichtquelle dienten Funken, die zwischen einer Eisenelektrode und einer solchen der Edlerschen Legierung (bestehend aus Kadmium, Zink und Blei) übersprangen; die Spektren wurden auf orthochromatische Platten aufgenommen. In Fig. 1 sind fünf Spektren dargestellt; das oberste und unterste Spektrum, je mit *a* bezeichnet, stellt das Funkenspektrum ohne Zwischenschaltung eines absorbierenden Mediums dar; es umfaßt die Wellenlängen von 569 bis 215 $\mu\mu$; *b* stellt das Spektrum mit einem vor dem Spalt geschalteten Bleiglas dar. Dieses Bleiglas enthält 80 Proz. Bleioxyd und 20 Proz. Kieselsäure und war 3 mm dick. Das Spektrum *b* reicht von 569 bis 402 $\mu\mu$. Das Bleiglas läßt also keine ultravioletten Strahlen in hier merkbarer Weise durch. Das Spektrum *c* ist mit Vorschaltung eines ultraviolett durchlässigen Glases Nr. 786 hergestellt; das Glas ist, um einen großen Teil des sichtbaren Spektrums zu absorbieren, tief blau gefärbt; die von dem Glase durchgelassenen Strahlen liegen in dem Gebiete 463 bis 284 $\mu\mu$. Das folgende Spektrum *d* ist mit dem Glase Nr. 791 erhalten; das Glas läßt die Strahlen von 445 bis 294 $\mu\mu$ durch.

Um die starke Einwirkung verschiedener Flußspatstücke, die sämtlich von der Oltscherenalp stammten, zu zeigen, wurde eine Aufnahme in folgender Anordnung gemacht. Die von einer Gundelachschen Röhre ausgehenden Röntgenstrahlen fielen zunächst auf vier Flußspatstücke und dann auf die empfindliche Schicht einer photographischen Platte, die zusammen in einem Pappkästchen eingeschlossen waren. Die Flußspate

1) Hr. Paul Krüss hat sich bei allen photographischen Aufnahmen in freundlicher Weise beteiligt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

waren 2 mm dick und auf beiden Seiten rauh geschliffen. Die Röntgenstrahlen wurden durch einen Induktor von 45 cm Schlagweite und einen Wehneltunterbrecher in der Gundelachschen Röhre erzeugt; die mittlere Stärke des primären Stromes war 6 Amp. Der Abstand der Röntgenröhre von der photographischen Platte war 60 cm; die Expositionszeit 5 Sek. Die starke Schwärzung der Stellen, wo die Fluorite die empfindliche Schicht berührten (Fig. 2), beweist die starke Wirkung des Flußspats; die vier benutzten Stücke erwiesen sich nahezu als gleich.¹⁾

Die Fig. 3 liefert in einfacher Weise den Beweis, daß die hier sich bildenden Flußspatstrahlen im ultravioletten Teile des Spektrums liegen. Die Anordnung war folgende: die Röntgenstrahlen treffen zuerst den Flußspat, dann das Glas (bei Fig. 3a und 3b) und schließlich die empfindliche Schicht. Bei Fig. 3a war das ultraviolett durchlässige Glas Nr. 786 (5,2 cm breit, 4,2 cm hoch) gewählt. Man sieht deutlich, daß die Flußspatstrahlen durch das Glas wenigstens teilweise hindurchgehen; denn der Flußspat wird abgebildet; es war der gleiche Flußspat, der in Fig. 2 unten rechts abgebildet ist. Ferner sieht man schwach die Abbildung der Zahl 786; diese Zahl war mit farbiger Kreide auf das Glas geschrieben; daß sie zu erkennen ist, beweist, daß die farbige Kreide deutlich absorbiert. Bei Fig. 3b war das Bleiglas benutzt; dasselbe war von etwa unregelmäßiger Form, etwa 4,7 cm lang und 1,5 cm breit. Das Bleiglas läßt keine hier erkennbaren Flußspatstrahlen hindurch; die Stellen, die dem Bleiglas entsprechen, sind ebenso hell, wie das untere Viereck 3d, das durch ein Bleistück mit runder Öffnung gebildet wird. Da das Bleiglas für die sichtbaren Strahlen bis $402\ \mu\mu$ durchlässig ist, so folgt, daß die Flußspatstrahlen, die bei unseren Versuchen auftreten, nur oder fast nur kleineren Wellenlängen entsprechen, als $402\ \mu\mu$. Die Fig. 3c gibt auch hier ein Flußspatstück ohne Zwischenschaltung.

Endlich wurde das Spektrum der Flußspatstrahlen mit einem Spektrographen aufgenommen. Die Linsen desselben

1) Wir bemerken bei dieser Gelegenheit, daß wir gern bereit sind, kleine Flußspatstücke von der Oltscherenalp, soweit unser Vorrat reicht, für Versuche mit Röntgenstrahlen zur Verfügung zu stellen.

bestanden aus Quarz und Flußspat und zeigten infolgedessen nicht die Fokusdifferenzen, die bei unserer früheren Anordnung^{h)} noch auftraten. Die Brennweite der Linsen war 25,0 cm, ihr Durchmesser 2,0 cm.

In Fig. 4 sind drei Spektren abgebildet: Die Spektren a (das oberste und unterste) wurden bei verschiedenen Expositionszeiten durch die früher angegebene Funkenstrecke erzeugt. Die Spaltbreite war etwa 1 mm, um das Spektrum der Flußspatstrahlen hinreichend intensiv zu erhalten. Das hier sich als kontinuierlich darstellende Spektrum der Flußspatstrahlen ist in Fig. 4b abgebildet. Die Grenzen des Spektrums sind schwer festzustellen; es reicht von etwa 400—240 μ und hat ein Maximum bei 280 μ ; aber auch außerhalb der angegebenen Grenzen sind schwache Wirkungen bemerkbar. Die Flußspatplatte war bei der Erzeugung des Spektrums vor dem Spalt befestigt und durch Bleiplatten war dafür gesorgt, daß die Röntgenstrahlen nicht auf die photographische Platte einwirken konnten. Die Expositionszeit betrug 7,5 Min.; die primäre Stromstärke, welche den Induktor mit dem Wehneltunterbrecher in Gang setzte, war 11 bis 13 Amp.

Das Gesamtergebnis der vorstehenden Versuche ist mit unseren früheren Beobachtungen in genügender Übereinstimmung: Die Strahlen, die von dem Flußspat der Oltscherenalp ausgehen, liegen zum weitaus größten Teil im Ultravioletten und haben ein Maximum bei etwa 280 μ .

Jena, im Juni 1904.

1) l. c. p. 339.

(Eingegangen 22. Juni 1904.)

9. *Zur Bestimmung der Selbstinduktion von
Drahtspulen;
von Adolf Heydweiller.*

Die im folgenden beschriebene Methode zur Bestimmung der Selbstinduktion macht keinen Anspruch auf besondere Eigenart; sie wird aber in vielen Fällen nützlich sein, namentlich bei der Untersuchung der Selbstinduktion von Drahtspulen mit Eisenkern und ihrer Abhängigkeit von Stromstärke und Wechsel- oder Unterbrechungszahl des Stromes, wobei andere Methoden leicht auf Schwierigkeiten stoßen; insbesondere läßt sich nicht immer, wie bei dieser Methode, die *maximale* Stromstärke, bei der die Bestimmung erfolgt, mit Sicherheit angeben. Sie empfiehlt sich weiter durch leichte Ausführbarkeit und geringe apparative Anforderungen.

Erfordert wird nämlich ein rotierender Umschalter mit Tourenzähler, oder auch ein beliebiger gleichmäßig arbeitender Stromunterbrecher von bestimmbarer Frequenz, ein induktionsfreier Gleichstrommesser — empfindlichere Strommesser mit induktionsfreiem Schuntwiderstand sind geeignet —, eine konstante Stromquelle (Akkumulatoren) und ein induktionsfreier Widerstand von gleicher Größe, wie der der zu bestimmenden Spule. Stromquelle, Umschalter, Spule und Strommesser werden zu einem Stromkreise vereinigt, der letztere zwischen Stromquelle und Umschalter, die Spule hinter den Umschalter, so daß sie von Wechselströmen durchflossen wird; gegen die Spule muß der gleiche induktionsfreie Widerstand ausgetauscht werden können. Die Methode beruht auf der Verzögerung, welche der ansteigende Strom durch die entgegenwirkende Selbstinduktion erfährt. Es wird angenommen, daß die Unterbrechung in verschwindender Zeit geschieht, daß also die Öffnungsfunken gering sind.

Es wird gemessen:

1. die Stromstärke i_1 bei feststehendem Umschalter,
2. die Stromstärke i_2 bei rotierendem Umschalter mit eingeschalteter Spule,
3. die Stromstärke i_3 bei rotierendem Umschalter mit eingeschalteten induktionsfreien Widerstand an Stelle der Spule,
4. die Zahl der Stromwechsel n in einer Sekunde.

Das Verhältnis i_3/i_1 gibt den Bruchteil der ganzen Zeit, während dessen bei rotierendem Umschalter der Strom geschlossen ist, und es ist mithin die Dauer eines Stromschlusses:

$$T = \frac{i_3}{n i_1}.$$

Ferner haben wir folgende, aus bekannten Gesetzen folgende Beziehungen, in denen bedeuten:

p den Selbstinduktionskoeffizienten,

w den gesamten Widerstand des Stromkreises,

i die Stromstärke zu irgend einer Zeit t nach Stromschluß,

J die maximale Stromstärke zur Zeit $t = T$,

\bar{i} die mittlere Stromstärke während der Zeitdauer T eines Stromschlusses,

e die Basis der natürlichen Logarithmen.

$$i = i_1 \left(1 - e^{-\frac{w}{p} t} \right),$$

$$J = i_1 \left(1 - e^{-\frac{w}{p} T} \right),$$

$$\bar{i} = \frac{1}{T} \int_0^T i dt = i_1 \left\{ 1 - \frac{p}{w T} \left(1 - e^{-\frac{w}{p} T} \right) \right\}.$$

$$\bar{i} = \frac{i_1 \cdot i_3}{i_2},$$

da sich \bar{i} ergibt, indem man i_3 dividiert durch den Bruchteil der Zeit, während deren der Strom bei rotierendem Umschalter geschlossen ist, also durch i_3/i_1 .

Gleichsetzung der beiden Ausdrücke für \bar{i} ergibt:

$$\frac{p}{w T} \left(1 - e^{-\frac{w}{p} T} \right) = \frac{i_3 - i_1}{i_3}.$$

Aus dieser transzendenten Gleichung, deren rechte Seite experimentell bestimmt ist, läßt sich

$$\frac{w}{p} T = q$$

berechnen, am einfachsten mit Hilfe von Tafeln für sinhyp. q und coshyp. q (z. B. Ligowski, Taschenbuch der Mathematik) nach der Beziehung

$$1 - e^{-q} = 1 + \sinhyp. q - \coshyp. q.$$

Aus dem so gefundenen Werte von q ergibt sich dann

$$p = \frac{w T}{q} = \frac{w \cdot i_2}{n \cdot i_1 \cdot q},$$

sowie die maximale Stromstärke

$$J = i_1 (1 - e^{-q}).$$

Die Wechselzahl n muß sich nach der Größe von p (sowie auch von w) richten und um so größer sein, je kleiner p ist, da andernfalls die Genauigkeit der Bestimmung leidet. Bei Induktionskoeffizienten von der Größenordnung 10^8 cm genügen Wechselzahlen von der Ordnung 10 sec^{-1} , bei kleineren Induktionskoeffizienten sind entsprechend höhere Zahlen zu nehmen. Als Belege für die Brauchbarkeit der Methode seien einige Beobachtungen mitgeteilt, die Hr. Delere zu anderem Zwecke und in anderem Zusammenhang ausgeführt hat, die sich aber auch hier verwenden lassen.

Gegenstand der Messung war eine lange auf einem Glasrohre aufgewickelte Spule von 2600 Windungen in vier Lagen, von etwa 110 cm Länge und 4,3 cm mittlerem Durchmesser, in welche ein Eisenstab von 100 cm Länge und $1,1 \text{ cm}^2$ Querschnitt, oder ein Eisenrohr von gleicher Länge und $0,9 \text{ cm}^2$ Eisenquerschnitt eingelegt war; das letztere wurde nach einigen Versuchen der Länge nach aufgeschlitzt.

Als Stromquelle dienten 20 oder mehr Akkumulatoren, als Gleichstrommesser ein Weston-Milliamperemeter von Siemens & Halske mit Schuntwiderstand von $\frac{1}{10}$ Ohm, der Widerstand des ganzen Stromkreises betrug 30—50 Ohm, verwendet wurde ferner ein rotierender Stromwender mit zwei

1) Ist $\frac{i_2 - i_1}{i_2} < \frac{1}{2}$, so ist sehr nahe (auf 0,1 Proz. genau)

$$\frac{1}{q} = \frac{i_2 - i_1}{i_2},$$

näher

$$p = \frac{w(i_2 - i_1)}{n i_1}.$$

ineinandergreifenden Zahnrädern und Schleiffedern von bekanntem Typus; er war mit einem Tourenzähler versehen, gab bei jeder Umdrehung zehn Stromwechsel und konnte durch einen Heiricischen Heißluftmotor gleichmäßig angetrieben werden.

Die Ergebnisse der Messungen sind unter Benutzung der oben angeführten Bezeichnungen in folgenden Tabellen zusammengestellt. Die Stromstärken sind in Ampère, die Selbstinduktionskoeffizienten in Quadrant angegeben, die Wechselzahlen in sec^{-1} .

Als Beispiel seien für zwei Bestimmungen mit dem Eisenstab sämtliche beobachtete Zahlen nebst den berechneten Werten von J (Maximalintensität) und p angeführt; für die übrigen genüge die Angabe von n , i_1 , J und p .

n	i_1	i_2	i_3	J	p
9,36	0,325	0,213	0,239	0,325	0,526
28,70	0,600	0,273	0,418	0,559	0,301

Tabelle 1.

Eisenstab.

n	9,36	9,54	16,98	16,06	16,46	25,34	26,58	28,70
i_1	0,325	0,600	0,325	0,450	0,600	0,325	0,450	0,600
J	0,325	0,596	0,324	0,446	0,587	0,323	0,440	0,559
p	0,526	0,528	0,452	0,431	0,384	0,354	0,316	0,301

Tabelle 2.

Eisenrohr (geschlossen).

n	17,18	17,90	17,08	16,66	25,32	27,50
i_1	0,400	0,600	1,250	1,450	0,400	0,600
J	0,392	0,553	1,053	1,258	0,385	0,520
p	0,553	0,588	0,392	0,321	0,454	0,474

Tabelle 3.

Eisenrohr (geschlitzt).

n	8,74	8,82	9,22	17,26	16,68	17,48	28,50	28,40	29,42
i_1	0,400	0,600	1,250	0,400	0,600	1,250	0,400	0,600	1,250
J	0,400	0,593	1,176	0,391	0,541	0,972	0,347	0,437	0,580
p	0,595	0,605	0,434	0,563	0,576	0,418	0,561	0,584	0,588

Die Vergleichung der erhaltenen Werte von p läßt zunächst den großen Einfluß der Wirbelströme im Eisenkern auf die Selbstinduktion erkennen. Trotz der durch den größeren

Querschnitt bedingten höheren Zahl von Induktionslinien in dem Stabe sind die mit ihm erhaltenen Werte von p durchgehend beträchtlich niedriger als die entsprechenden mit dem geschlossenen Eisenrohr, und diese wieder niedriger, als die mit dem geschlitzten Rohr. Ferner macht sich die mit der Stromstärke wechselnde Permeabilität des Eisens geltend; dagegen scheint, abgesehen von der Wirkung der Wirbelströme, die Wechselzahl unter sonst gleichen Umständen nur insofern in Betracht zu kommen, als durch sie die erreichte Maximalstromstärke beeinflusst wird, wenigstens innerhalb der engeren hier zur Verwendung gekommenen Grenzen; dafür spricht die nachfolgende Zusammenstellung der Werte aus Tab. 3:

	n	8,82	16,68	29,42
	J	0,593	0,541	0,580
	p	0,605	0,576	0,588
und				
	n	8,74	17,26	28,45
	J	0,400	0,391	0,394
	p	0,595	0,563	0,572 (interpoliert)

wobei noch zu bemerken ist, daß die Werte mit kleinstem n mit größeren Beobachtungsfehlern behaftet sind. Zu ähnlichen Ergebnissen hat eine eingehendere Untersuchung über den Einfluß von Eisenkernen auf die Selbstinduktion einer Drahtspule geführt, die Hr. Hamacher¹⁾ soeben veröffentlicht hat.

Münster, Physik. Inst. d. Universität, Juli 1904.

1) W. Hamacher, Inaug.-Diss. Münster 1904.

(Eingegangen 28. Juli 1904.)

10. *Über die Bildung von Helium aus der Radiumemanation;
von F. Himstedt und G. Meyer.*

1. Ramsay und Soddy haben in Proc. Roy. Soc. August 1903 über Versuche berichtet, durch die sie nachgewiesen haben, daß sich in den Gasen, welche man beim Auflösen eines Gieselschen RaBr_2 -Präparates in Wasser erhält, He befindet. Es ist bekannt, daß die Uranerze, aus denen das Ra gewonnen wird, He enthalten, und es kann deshalb die Frage aufgeworfen werden, ist das gefundene Gas sozusagen aus den Erzen „verschlepptes“ He, oder ist dieses Gas erst in dem Ra entstanden, ist es vielleicht ein Umwandlungsprodukt der mit der Zeit verschwindenden radioaktiven Emanation.

Um diese Frage zu beantworten, haben Ramsay und Soddy „The maximum amount of the emanation obtained from 50 mg radium bromide“ mit Sauerstoff durch ein in flüssiger Luft gekühltes Rohr geleitet, in dem die Emanation zurückgehalten wurde, haben ausgepumpt und noch einmal mit Sauerstoff durchgespült, dann wieder ausgepumpt und abgeschmolzen. Das erhaltene Spektrum, schreiben die Verfasser, war ein neues, enthielt aber keine He-Linien. Nach Verlauf von vier Tagen traten diese auf, und nach fünf Tagen konnten die gelbe, die grüne, zwei blaue und die violette He-Linie bestimmt werden. Ramsay und Soddy ziehen aus dieser Beobachtung den Schluß, daß sich durch den Zerfall der Emanation das He gebildet habe.

Nun stammt aber die Emanation aus dem Ra, das nach den spektralanalytischen Untersuchungen sicher als Element zu bezeichnen ist, und wir hätten hiernach in den Ramsay-Soddyschen Experimenten den bisher noch nie beobachteten Vorgang, daß ein Element sich umwandeln kann in ein anderes, eine Beobachtung, die uns zwingen würde, unsere Vorstellungen über chemische Elemente und Atome wesentlich zu modifizieren. Es erscheint deshalb nicht nur wünschenswert, sondern

geradezu dringend geboten, auf das sorgfältigste zu prüfen, ob sich die erwähnte Beobachtung nicht etwa doch in Übereinstimmung mit den bisherigen Anschauungen und aus bekannten Erscheinungen erklären läßt.

Es ist bekannt¹⁾, daß, wenn einem Gase in einer Spektralröhre Spuren eines zweiten Gases beigemischt sind, die Linien dieses letzteren erst dann sichtbar werden, wenn sein Prozentsatz einen bestimmten Grenzwert erreicht bez. überschritten hat. Es wäre also an sich nicht undenkbar, daß am ersten Tage die Linien des He um deswillen nicht beobachtet wurden, weil die miteingeschlossene Emanation die Leitung des Stromes übernahm, und erst als die Emanation nach 4—5 Tagen wesentlich abgenommen hatte (möglichenfalls durch Okklusion oder Verbindung mit den Glaswänden), wären die Linien des von Anfang an vielleicht in minimaler Menge vorhanden gewesenen He hervorgetreten. Man sieht, es würde bei dieser Auffassung alles darauf ankommen, zu entscheiden, ob bei den Versuchen von Ramsay und Soddy Spuren von He schon von Anfang an in der Spektralröhre vorhanden waren oder nicht. Die Verfasser geben leider nicht an, wie die Emanation aus dem Ra gewonnen wurde. Wurde sie bei der Auflösung des RaBr_2 in Wasser aufgefangen, so wäre sie sicher anfangs mit He gemischt gewesen und es würde sich dann fragen, ob das einmalige Durchspülen mit Sauerstoff genügt hätte, das He vollständig zu beseitigen. Die kurze Mitteilung in der Proc. Roy. Soc. macht es unmöglich, hierüber ein absolut sicheres Urteil sich zu bilden.

2. Curie und Dewar²⁾ haben die sehr beträchtliche Menge von 0,42 g Curieschen Radiumbromide in ein Quarzrohr gebracht, und dieses so weit als möglich evakuiert. Hierauf wurde das Präparat geschmolzen, und es konnten die dabei frei werdenden Gase abgepumpt und aufgefangen werden. In diesen konnte He nicht nachgewiesen werden, wahrscheinlich, weil verglichen mit den anderen Gasen, prozentisch zu wenig davon vorhanden war. Die spektroskopische Untersuchung des evakuierten und abgeschmolzenen Quarzrohres

1) W. Ramsay u. R. Colley, Proc. Roy. Soc. 59. p. 257. 1896.

2) P. Curie u. J. Dewar, Chem. News 89. p. 85. 1904.

durch Deslandres ergab in demselben nur He-Linien. Die von Ramsay und Soddy beobachtete Tatsache, daß aus dem Ra außer anderen Gasen auch He gewonnen werden kann, ist durch diese Versuche also bestätigt. Curie und Dewar heben aber besonders hervor, daß die Frage, ob dieses He in bez. aus dem Ra sich neu bilde, erst entschieden werden könne, wenn sich bei späteren Untersuchungen eine Vermehrung des He nachweisen lasse.

3. Indrikson berichtet in der Physikalischen Zeitschrift¹⁾ über Versuche, bei denen die Gase, welche bei dem Auflösen von 10 mg RaBr_2 in H_2O gewonnen wurden, in eine vorher evakuierte Spektralröhre geleitet und in dieser 24 Stunden gelassen wurden. Hierauf wurde die Röhre evakuiert und zugeschmolzen. Unmittelbar nach der Herstellung war keine He-Linie zu beobachten, nach 14 Tagen glaubt der Verfasser die rote, die grüne, eine blaue und eine violette He-Linie gesehen zu haben. Die gelbe Linie ist auffallenderweise nicht vorhanden. Nach unseren Erfahrungen muß es außerordentlich schwer sein, in einem so komplizierten Spektrum, wie es hier aufgetreten sein muß, denn es war in der Röhre sicher Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd vorhanden, die He-Linien zu identifizieren. Wir glaubten bei den noch zu beschreibenden Versuchen gleich anfangs bei zwei Röhren sofort die grüne und auch die blaue He-Linie zu sehen, überzeugten uns dann aber bei der Untersuchung mit dem Gitterspektrographen, daß uns eine der überaus zahlreichen Linien des sekundären Wasserstoffspektrums getäuscht hatte, die im Spektrum zweiter Ordnung noch fast genau mit der grünen He-Linie zusammenfiel, in der dritten Ordnung aber deutlich von ihr verschieden war.

Wie dem aber auch sei, hat man bei dem Ramsay-Soddyschen Versuche die Möglichkeit ins Auge gefaßt, daß es sich um „verschlepptes“ He handeln könne, so muß man das hier auch zugeben, denn zur Untersuchung sind direkt alle die Gase benutzt, welche bei der Auflösung des RaBr_2 in Wasser frei geworden sind.

4. Als wir im Herbst vorigen Jahres von der bedeutsamen

1) Th. Indrikson, Physik. Zeitschr. 5. p. 214. 1904.

Entdeckung von Ramsay und Soddy hörten, waren wir, wie der eine von uns schon berichtet hat¹⁾, mit Versuchen beschäftigt, die Emanation der Wasserquellen spektroskopisch zu untersuchen. Wir hatten dadurch einige Erfahrung auf diesem Gebiete gesammelt und entschlossen uns um so leichter, eine Bestätigung der Ramsay-Soddyschen Beobachtungen zu versuchen, als Hr. Prof. Giesel auf eine diesbezügliche Anfrage sich freundlicherweise bereit erklärte, uns hierzu 50 mg seines reinsten RaBr_2 zu überlassen. Das Präparat wurde in ein U-förmiges Glasrohr gebracht, das an das herzustellende Vakuumrohr angeschmolzen war. Dieses hatte zwei vertikale Schenkel von 1,2 cm Durchmesser und 12 cm Länge, die unten durch eine 1 mm weite, 5 cm lange Kapillare miteinander verbunden waren und am oberen Ende je eine Aluminiumdrahtelektrode hatten. Das Rohr war unter Zwischenschaltung zweier U-Röhren, die zur Abhaltung der Quecksilberdämpfe mit Schwefel bez. Blattgold gefüllt waren, an die Quecksilberluftpumpe angeschmolzen. Zuerst wurde das Ganze möglichst weit evakuiert, dann wurde das Spektralrohr in flüssige Luft getaucht und seine Elektroden wurden, miteinander verbunden, an -4000 Volt gelegt. Hierauf wurde 3×24 Stunden lang sorgfältig gereinigter Wasserstoff, der zwecks vollständiger Trocknung durch ein langes, in flüssige Luft tauchendes Spiralrohr aus Glas geleitet war, über das Radiumpräparat weg durch das Spektralrohr geleitet. Nachdem das Rohr mit dem Radium abgeschmolzen war, wurde das Spektralrohr, während es noch in flüssiger Luft sich befand, soweit als möglich evakuiert und abgeschmolzen. Nach dem intensiven Leuchten, das es im Dunkeln zeigte, mußte das Rohr sehr viel Emanation enthalten. Dasselbe zeigte das primäre und sekundäre Wasserstoffspektrum und — offenbar von dem gefetteten Hahne des Wasserstoffentwicklungsapparates herrührend — CO -Banden, die im blauen und violetten Teile des Spektrums durch ihre Helligkeit recht störend wirkten. Von He war auch nach zehn Tagen trotz sorgfältigster Beobachtung keine Spur zu entdecken. Wir haben das Rohr mit einem sehr lichtstarken Heeleschen Spektralapparate, dessen Dispersion die Na-Linie

1) F. Himstedt, Ber. d. Naturf.-Ges. Freiburg i. Br., 1903.

sehr bequem doppelt zu sehen gestattet, untersucht, wobei das Spektrum eines He-Rohres stets gleichzeitig ins Gesichtsfeld geworfen wurde. Wir haben die Untersuchung in der gleichen Weise mit einem Steinheilschen Gitterspektrographen, der ein Rowland'sches Plangitter enthält, gemacht und zwar sowohl im Spektrum erster als zweiter Ordnung; das Resultat war stets negativ.

Nach acht Wochen, als das Selbstleuchten des Rohres bedeutend abgenommen hatte, immerhin mit gut dunkel adaptiertem Auge noch wahrnehmbar war, wurde mit Hilfe eines Rowland'schen Konkavgitters eine photographische Aufnahme des Rohres gemacht, wobei das Rohr 39 Stunden lang mit ziemlich kräftigem Induktionsstrom getrieben wurde. Um die Ausmessung des Spektrums zu ermöglichen, wurde das Eisenpektrum darüber photographiert. Wieder konnte keine He-Linie gefunden werden.

Das Rohr war am 12. Dezember vorigen Jahres abgeschmolzen, Ende Februar ergab eine neue Untersuchung zum erstenmale den Eindruck, als ob die D_3 -Linie und die grüne Linie angedeutet seien. Zu einem sicheren Urteil kamen wir indessen nicht, da mit dem Gitterspektrographen die Linien nicht zu sehen waren, zweifelsohne weil der Apparat bedeutend lichtschwächer ist.

In der ersten Aprilwoche war die D_3 -Linie sicher zu konstatieren, und seit Mitte Mai sind die rote, gelbe, grüne und blaue He-Linie sichtbar. Wir haben sie identifiziert durch das Zusammenfallen mit den durch das Vergleichsprisma von einem He-Rohre gelieferten Linien. Wir haben sie aber weiter auch bestimmt mit Hilfe eines sehr lichtstarken Krüss'schen Spektralapparates durch Einstellen des Fadenkreuzes auf die Linien und Ablesung an der in Wellenlängen geeichten, mit Mikrometerschraube versehenen Kreisteilung.

Um ganz sicher zu gehen, haben wir uns weitere Rohre hergestellt, in denen wir dem Wasserstoff 10, 15, 20 Proz. He zugemischt haben, und die wir möglichst bis zu demselben Grade ausgepumpt haben, wie das Rohr mit der Emanation, so daß sie annähernd den gleichen Untergrund zeigen. Die Vergleichung dieser Rohre mit dem Emanationsrohre schließt jeden Zweifel aus, daß in dem letzteren jetzt He vorhanden

ist. Daß diese Linien in unserem Rohre erst nach Verlauf längerer Zeit aufgetreten sind, während Ramsay und Soddy schon nach fünf Tagen das Auftreten von He konstatieren konnten, erklärt sich vielleicht daraus, daß in unserem Rohre, weil es in flüssiger Luft abgeschmolzen wurde, kein sehr niedriger Druck vorhanden ist. Vielleicht ist die Wahrnehmung des He überhaupt erst dadurch ermöglicht worden, daß wir das Rohr bei den photographischen Aufnahmen sehr lange getrieben haben. Aus den Erfahrungen mit Röntgenröhren weiß man, daß bei längerem Betriebe Gas von den Elektroden bez. den Wänden okkludiert wird. Ist dies mit dem Wasserstoff eingetreten, so würde dadurch der Prozentgehalt an He ein größerer geworden, die Chance, dasselbe in dem Gasgemische zu finden, verbessert sein.

Wir haben das Radiumpräparat bei unseren Versuchen zuerst ins Vakuum gebracht, um möglichst die eingeschlossenen Gase zu entfernen. Wir haben dasselbe nachher weder erhitzt noch aufgelöst, sondern die Emanation dadurch gewonnen, daß wir bei Atmosphärendruck Wasserstoff darüber geleitet haben. Es muß deshalb als sehr unwahrscheinlich bezeichnet werden, daß hierbei noch okkludierte Gase, die durch das Vakuum nicht beseitigt waren, mitgeführt worden sind. Dann haben wir aber anfänglich in unserem Rohre kein He, sondern nur Wasserstoff und Emanation gehabt, und das jetzt jederzeit in dem Rohre zu sehende He muß sich aus der Emanation gebildet haben.

5. 25 mg des Gieselschen RaBr_2 wurden in ein kleines, U-förmiges Glasrohr mit angeschmolzener Mikroentladungsröhre gebracht. Es wurde aufs äußerste evakuiert, getrockneter Wasserstoff eingelassen, wieder evakuiert etc. Im ganzen wurde der Prozeß zehnmal wiederholt, und schließlich wurde das Rohr hoch evakuiert abgeschmolzen.

Selbst mit vollständig ausgeruhtem Auge war kaum ein Schein einer schwach leuchtenden Emanation zu sehen. Die spektroskopische Untersuchung ergab Wasserstoff und Spuren von CO. Nach Verlauf von 14 Tagen hatte sich das Spektrum nicht nachweisbar geändert, wohl aber hatte die Emanation zugenommen, so daß im Dunkelmzimmer das Leuchten des U-Rohres und der kleinen Kugeln des Entladungsrohres gut

gesehen werden konnte, die enge Kapillare erschien allerdings noch dunkel. Also eine Produktion von Emanation hatte auch im Vakuum stattgefunden, entgegen einer Angabe von Curie und Debierne, aber dieselbe schien unzweifelhaft geringer, als sie im luftgefüllten Raume in gleicher Zeit gewesen sein würde.

Das Rohr blieb drei Monate sich selbst überlassen. Nach dieser Zeit war in demselben He vorhanden. Die gelbe, die grüne und eine blaue Linie sind sicher nachweisbar, ob die rote Linie erkennbar ist, müssen wir als zweifelhaft bezeichnen. Eintauchen des U-Rohres in flüssige Luft bringt keine besondere Veränderung des Spektrums hervor.

6. Die zweite Hälfte unseres RaBr_2 -Vorrates war bei einem mißglückten Versuche mit konzentrierter H_2SO_4 überschüttet worden und hatte sich in RaSO_4 verwandelt. Die H_2SO_4 wurde mit viel Wasser verdünnt, abfiltriert, getrocknet und das Präparat mit alkoholischer Schwefelsäure abgeraucht. Da von Siegelack herrührende Teilchen dem Präparate beigemischt waren, so wurde im Platintiegel auf Rotglut erhitzt.

Diese Prozedur schadete für unsere Zwecke durchaus nicht, im Gegenteil, es kam uns darauf an, dem Radiumpräparate nach Möglichkeit das darin etwa aufgespeicherte He zu entziehen, um zu sehen, ob nach Verlauf längerer Zeit wieder He in demselben vorhanden wäre. Zu dem Zwecke wurde das RaSO_4 in ein 10 cm langes, an einem Ende zugeschmolzenes Quarzrohr gebracht, an das mit Siegelack ein Mikrovakuumrohr ohne Elektroden angekittet war. Nachdem mehrmals ausgepumpt und mit Wasserstoff ausgespült war, wurde das Präparat, während die Kahlbaumsche Quecksilberpumpe unausgesetzt in Tätigkeit war, 20 Min. lang auf helle Rotglut erhitzt. Der Versuch mißglückte und wurde wiederholt, nachdem die Siegelackkittung durch einen Schliff ersetzt war, der mit Hausenblaseleim gekittet, und nachdem dieser getrocknet, mit Marineleim überzogen war. Das RaSO_4 wurde 30 Min. auf heller Rotglut gehalten, hierauf das Ganze mehrmals mit Wasserstoff ausgespült, und nachdem wieder evakuiert war, wurde das Vakuumrohr mit angekittetem Quarzrohr abgeschmolzen. Mit dem Induktorium betrieben, leuchtete das stark ausgepumpte elektrodensen Rohr nur sehr schwach; mit Teslaströmen wurde

das Licht bedeutend stärker, so daß die spektralanalytische Untersuchung keine Schwierigkeiten bot. Nach der Anfertigung und an den beiden folgenden Tagen war kein He nachweisbar. Nachdem das Rohr drei Wochen gelegen hatte, waren die rote, gelbe, grüne und blaue He-Linie eben sichtbar. Nach Verlauf von weiteren zwei Wochen hatte die Helligkeit der Linien um ein ganz geringes nur zugenommen, aber sie waren sicher als He-Linien zu identifizieren. Das RaSO_4 in dem Quarzrohr wurde nun wieder auf helle Rotglut erhitzt; der ganze Apparat füllte sich mit hellleuchtender Emanation, und die Intensität der He-Linien nahm wenig, aber in sicher zu erkennender Weise zu. Wurde jetzt das Quarzrohr in flüssige Luft getaucht, so wurde der Untergrund des Spektrums ganz allmählich dunkler, und die He-Linien hoben sich scharf und glänzend von ihm ab. Das Quarzrohr mußte ca. $\frac{1}{2}$ Stunde in flüssige Luft eingetaucht bleiben, ehe das Maximum in der Helligkeit der He-Linien eingetreten war. Es konnten jetzt sogar noch mehrere der weniger hellen He-Linien festgestellt werden. Wurde nun die flüssige Luft fortgenommen, so schlug nach wenigen Minuten das bisher vorhandene Linienspektrum in ein ganz anderes Bandenspektrum um, in dem nur schwer noch die gelbe und die grüne He-Linie erkannt werden konnten. Mit fortschreitender Erwärmung des Quarzrohres verschwand ziemlich schnell wieder der scharf ausgeprägte Charakter des Bandenspektrums, indem sich der ganze Untergrund wieder ziemlich gleichmäßig hell zeigte und die He-Linien in derselben Stärke auftraten wie vor der Abkühlung. Der eben geschilderte Kreisprozeß ließ sich beliebig oft, stets mit dem gleichen Erfolge wiederholen. Man hat beim Beobachten des plötzlichen Umschlagens des Spektrums sofort den Eindruck: Jetzt muß irgend etwas, das sich beim Abkühlen langsam kondensiert hat, plötzlich wieder verdampfen. Wir haben versucht, das Bandenspektrum aufzumessen, doch ist es uns noch nicht gelungen, die Temperatur, bei der es beständig ist, zu finden, bez. konstant zu halten. Wir können deshalb aus unseren bisherigen Messungen noch nicht entscheiden, ist es das neue Spektrum der Emanation oder nur das von CO.

Wir haben bei den vorstehend beschriebenen Versuchen das RaSO_4 zuerst längere Zeit auf dunkle Rotglut, dann zwei-

mal 20 bez. 30 Min. lang im Vakuum auf helle Rotglut erhitzt, und haben alle dabei ausgetretenen Gase weggespült und weggepumpt. Trotzdem ist nach Verlauf von drei bez. fünf Wochen wieder He vorhanden gewesen. Will man nicht annehmen, daß das Ra das He ähnlich fest hält, wie etwa das Palladium den Wasserstoff, so daß es also nicht absolut undenkbar wäre, daß trotz des langen und wiederholten Glühens und Auspumpens noch immer He okkludiert war, so bleibt nur die eine Erklärung über, daß in der Tat neues He aus dem Radiumpräparate hervorgegangen ist. Darüber, wie das He entstanden ist, wird man unserer Ansicht nach erst dann begründete Vermutungen aufstellen können, wenn das Wesen der Emanation weiter ergründet ist.

7. Zum Schluß möchten wir nicht unerwähnt lassen, daß wir He auch in einem Rohre gefunden haben, das der eine von uns¹⁾ gelegentlich einer mit Hrn. Th. Ganz unternommenen Untersuchung vor vier Jahren mit ca. $\frac{1}{2}$ g de Haënschen Präparates beschickt, mit Wasserstoff ausgespült und dann bis zum Auftreten von Kathodenstrahlen ausgepumpt hatte. Das Präparat war damals ziemlich stark erhitzt, auch waren Spuren davon in die Kapillare gebracht, um sie durch den Strom zu erhitzen, in der Hoffnung, auf diese Weise das Ra-Spektrum beobachten zu können. Unter den im Beobachtungsjournal, 12. Januar 1900, verzeichneten Linien findet sich keine He-Linie, allerdings ist zu bemerken, daß nach diesen nicht gesucht wurde. Jetzt konnten in dem Rohre die gelbe und die grüne He-Linie identifiziert werden.

Freiburg i. Br., Juni 1904.

1) G. Meyer.

(Eingegangen 3. August 1904.)

11. *Versuche mit dem elektrolytischen
Wellendetektor;
von V. Rothmund u. A. Lessing.*

Vor kurzem ist von Fessenden¹⁾ und Schlömilch²⁾ die interessante Tatsache beobachtet worden, daß eine Zersetzungs- zelle mit einer sehr dünnen Platinspitze als Elektrode sich elektrischen Wellen gegenüber ähnlich wie ein Kohärer verhält.

Schlömilch, dem wir die erste eingehende Untersuchung dieser Erscheinung verdanken, schreibt unter anderem darüber: „Wenn man eine gewöhnliche Polarisationszelle mit Platin- oder Goldelektroden in verdünnte Säure eingetaucht, an eine Stromquelle anschließt, deren elektromotorische Kraft um einen geringen Betrag höher ist als die gegen elektromotorische Kraft der Zelle, so daß durch die Zelle ein dauernder Zersetzungs- strom fließt und sich eine zarte Gasentwicklung an den Elek- troden einstellt, so zeigt ein in den Stromkreis eingeschalteter Stromanzeiger eine Verstärkung des Stromes an, sobald die Zelle durch elektrische Wellen bestrahlt wird.“ Weiter gibt er an, daß die Erscheinung bei kathodischer Polarisation der Spitze fast vollständig ausbleibt, „ein Beweis, daß die Gasart eine wesentliche Rolle spielt“. Außerdem wurde in einigen Spezialfällen eine, wenn auch wesentlich geringere Verstärkung des Stromes eines Elementes bei der Reizung durch Wellen beobachtet, dessen eine Elektrode eine sehr dünne Spitze war.

Während Fessenden die Erscheinung auf die Wärme- entwicklung durch die Wellen zurückzuführen geneigt ist geht Schlömilch auf eine theoretische Erörterung nicht ein. Eine weitere Untersuchung dieser Erscheinung verdanken wir Reich³⁾; auf die Ergebnisse in theoretischer und experimen- teller Hinsicht werden wir weiter unten zurückkommen.

1) R. A. Fessenden, Elektrotechn. Zeitschr. 24. p. 586 u. 1015. 1903.

2) W. Schlömilch, Elektrotechn. Zeitschr. 24. p. 959. 1903.

3) M. Reich, Physik. Zeitschr. 5. p. 338. 1904.

Es schien auffallend, daß die Anode bevorzugt sein sollte. Von einer näheren Untersuchung nach der physikalisch-chemischen Seite hin glaubten wir einiges zur Aufklärung des Vorganges erhoffen zu dürfen.

Man überzeugt sich leicht, daß, wenn nur die Spitze hinreichend klein ist, die verschiedensten Anordnungen des Wellengebers wirksam sind. Da es uns nicht auf eventuelle technische Verwendbarkeit ankam, so verzichteten wir darauf, ganz kleine Spitzen, welche die größte Empfindlichkeit zeigen, zu verwenden, wie sie sich z. B. nach dem von E. Bose¹⁾ angegebenen und von Reich benutzten Verfahren ohne Schwierigkeit herstellen lassen, sondern benützten Spitzen aus eingeschmolzenem Platindraht von 0,025 mm Durchmesser, welche direkt am Glase abgebrochen waren. Bei Verwendung noch dünnerer Spitzen wäre wohl eine größere Inkonstanz der Resultate zu befürchten gewesen.

Namentlich erhält man starke Effekte, wenn man, wie es in der drahtlosen Telegraphie üblich ist, sowohl den Erreger als den Empfänger erdet. Später gingen wir davon ab und wählten eine leichter überblickbare und zuverlässigere, wenn auch nicht so energisch wirkende Anordnung, die in allen Teilen symmetrisch und nirgends geerdet war. Die genauere Beschreibung der definitiven Versuchsanordnung folgt auf folgender Seite.

Unsere ersten Versuche bezogen sich auf die Wirkung der Wellen bei der Elektrolyse verschiedener Stoffe zwischen Platinelektroden. Die Spitze war Anode, ein größeres Platinblech Kathode, der Elektrolyt normale Schwefelsäure. Vom Empfänger führten Leitungen an die beiden Arbeitselektroden unter Zwischenschaltung eines Kondensators. Man erhält übrigens natürlich auch bei Verbinden nur einer Elektrode oder auch beim Fehlen eines Empfängerdrahtes Wirkungen.

Während Schlömilch auf seine Zelle so hohe zersetzende Spannungen wirken ließ, daß eine Gasentwicklung auftrat, beschäftigten wir uns auch mit dem Gebiete unterhalb des Zersetzungspunktes und beobachteten hier sogar eine relativ stärkere Vermehrung des Stromes. Auch traten hier nicht

1) E. Bose, Schles. Gesellsch. für vaterländische Kultur. 1900.

die Störungen durch Gasblasen auf, weshalb wohl überhaupt das Arbeiten bei geringeren Spannungen theoretisch durchsichtigere Resultate verspricht.

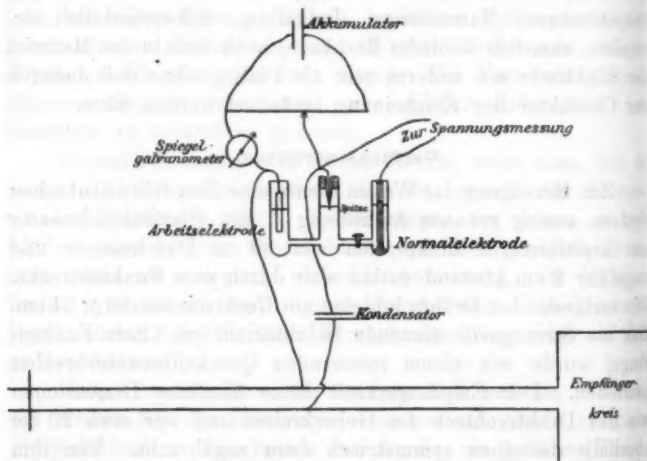
Die Angabe Schlömilchs, daß die Spitze als Kathode wenig oder gar nicht wirksam ist, fanden wir nur bei höheren Spannungen (etwa 4 Volt) bestätigt, bei kleineren Spannungen dagegen verlaufen die Vorgänge vollkommen analog, mag die Spitze Anode oder Kathode sein; allerdings ist in letzterem Falle die Wirkung etwas schwächer. Es zeigte sich auch bald, daß überhaupt die chemische Natur der abgeschiedenen Produkte nicht ausschlaggebend ist. Versuche mit Salpetersäure, Natronlauge, Jodkalium, Schwermetallen etc. ergaben sämtlich ähnliche Resultate, auch konnte das Material der Elektrode ein anderes sein als Platin, ohne daß dadurch der Charakter der Erscheinung verändert worden wäre.

Versuchsanordnung.

Zur Erzeugung der Wellen diente eine dem Blondlotschen System analog gebaute Anordnung. Ein Plattenkondensator aus kreisförmigen Zinkplatten von 30 cm Durchmesser und ungefähr 2 cm Abstand entlud sich durch eine Funkenstrecke. Die verbindenden Drähte bildeten ein Rechteck von 36×31 cm. Das als Stromquelle dienende Induktorium (ca. 15 cm Funkenlänge) wurde mit einem rotierenden Quecksilberunterbrecher betrieben. Der Empfängerkreis hatte ähnliche Dimensionen wie das Drahtrechteck des Geberkreises und war etwa 20 cm oberhalb desselben symmetrisch dazu angebracht. Von ihm gingen zwei ca. 4 m lange parallele Drähte in einem Abstand von 8 cm aus. Von der Mitte dieser Drähte führten zwei Leitungen an die Zersetzungszelle, deren eine durch einen Plattenkondensator unterbrochen war (vgl. Figur). Über die Enden der Drähte war eine verschiebbare Brücke gelegt, mittels deren wir eine angenäherte Abstimmung vornehmen konnten, so daß die Wirkung ein Maximum zeigte. Übrigens waren kleine Änderungen in der Stellung der Brücke oder der Ansatzstelle der Zuleitungsdrähte ohne bedeutenden Einfluß auf die Wirksamkeit.

Viele Schwierigkeiten bereitete uns anfangs die Inkonstanz der Funkenstrecke, die durch die üblichen Mittel, wie An-

wendung von Zinkkugeln, Blasen eines Luftstromes gegen die Funkenstrecke, Überspringenlassen in Vaselineöl, nicht zu beheben waren. Es schien so unmöglich, die Resultate verschiedener Versuche aufeinander zu beziehen. Schließlich half uns dabei nur das Mittel, die Wirksamkeit der Funkenstrecke jedesmal durch eine „Vergleichszelle“ zu kontrollieren. Dieselbe bestand aus einer in der oben angegebenen Weise hergestellten Platinspitze und einer unpolarisierbaren Elektrode in Schwefelsäure. Diese Zelle wurde stets mit der gleichen elektromotorischen Kraft polarisiert und ergab dann unter der Ein-



wirkung der Wellen Ausschläge des Galvanometers, die innerhalb einer Versuchsreihe nicht um mehr als 10 Proz. schwanken durften; sonst wurde die Reihe als unbrauchbar verworfen, und durch Putzen der Kugeln, Variieren der Länge der Funkenstrecke die frühere Reaktionsfähigkeit der Wellen wiederhergestellt. Waren trotzdem zwischen einzelnen Serien Abweichungen vorhanden, die übrigens höchstens auf 20 Proz. anstiegen, so wurde unter Annahme von Proportionalität der Wirkung auf beide Zellen eine Reduktion auf den gleichen Ausschlag der Vergleichszelle vorgenommen.

Bei den Versuchen, die sich auf die Elektrolyse durch

eine variable äußere elektromotorische Kraft beziehen, wurde ein Akkumulator durch eine Brückenwalze mit Schleifkontakt geschlossen, so daß an die Zelle mit der Spitze Spannungen von 0—2 Volt gelegt werden konnten. Ein im gleichen Stromkreis befindliches Spiegelgalvanometer nach d'Arsonval diente zur Strommessung. Die Zelle selbst war von der Form, wie sie im Nernstschen Laboratorium zur Messung von Zersetzungsspannungen angewendet wird.¹⁾ Im ersten Tubus des Apparates befand sich eine große Platinelektrode, die Arbeitselektrode, in dem zweiten die feine Spitze, in dem dritten, durch einen Hahn von der zweiten getrennt, die Normalelektrode, bestehend aus Quecksilber in mit Merkursulfat gesättigter normaler Schwefelsäure. Die Spannung zwischen der Spitze und der Normalelektrode wurde nach der Kompensationsmethode mit Hilfe eines Kapillarelektrometers gemessen, nachdem es sich gezeigt hatte, daß dasselbe trotz der großen Polarisierbarkeit hier, wo von außen stets Strom nachgeliefert wird, verwendbar ist.

Sehr geringe Dimensionen der Spitze waren unbedingt notwendig. War die Spitze aus dem 0,025 mm starken Draht nur wenige Zehntel Millimeter lang, so war ihre Empfindlichkeit sehr klein. Eine Spitze von ca. $\frac{1}{2}$ mm Durchmesser und einigen Millimetern Länge erwies sich als gänzlich unwirksam, wodurch zugleich der Beweis erbracht war, daß bei unserer Anordnung eine direkte Wirkung auf das Galvanometer oder Elektrometer ausgeschlossen war.

Die Beobachtungen wurden in folgender Weise ausgeführt: Nachdem der polarisierende Strom geschlossen war, wurde eine Minute gewartet, dann das Galvanometer abgelesen, hierauf das Induktorium in Betrieb gesetzt, nach einer halben Minute abgelesen, sofort das Induktorium ausgeschaltet und nach einer weiteren halben Minute die dritte Ablesung vorgenommen. Während der ganzen Zeit war also der Strom nicht unterbrochen. Bei kleineren Stromstärken waren die Unterschiede zwischen der ersten und dritten Ablesung des Galvanometers nicht sehr groß, woraus hervorgeht, daß die Einwirkung der

1) Vgl. E. Bose, Zeitschr. f. Elektrochem. 5. p. 153. 1898; A. Coehn-Dannenberg, Zeitschr. f. phys. Chem. 38. p. 609. 1901.

Wellen keine erhebliche Nachwirkung hat; nur bei der Abscheidung von Schwermetallen fanden wir bisweilen erheblichere Nachwirkungen. Bei größeren polarisierenden elektromotorischen Kräften sinkt der Strom an und für sich schnell mit der Zeit. Es ist dann nicht mehr zulässig, das Mittel aus dem ersten und dritten Ausschlag als Bezugswert anzunehmen; in diesen Fällen wurde eine Beobachtung dieser Abnahme vorgenommen und daraus durch Interpolation der Bezugswert abgeleitet. Bei jedem Versuche wurde ferner die Spannung der Spitze gegen die Normalelektrode mit und ohne Einwirkung von Wellen gemessen.

Wir teilen in folgendem zur Illustration des Verlaufes der Erscheinungen einige Versuchsreihen ausführlich mit. Für die übrigen Versuche geben wir der größeren Kürze und Übersichtlichkeit wegen nur die Kurven.

In der ersten Reihe der Tabellen stehen die Spannungen der Spitze gemessen gegen die Quecksilber-Schwefelsäure-Elektrode. Will man daraus die absoluten Potentiale berechnen, so hat man 0,972 Volt zu addieren, will man die Spannungen auf die Wasserstoffelektrode beziehen, so ist 0,695 Volt zu zu addieren.¹⁾ Hierauf folgt der Wert der Spannung, der beim Einschalten der Wellen beobachtet wurde. In analoger Weise sind dann die Stromstärken angegeben. Die Zahlen bedeuten den Ausschlag in Zentimetern; 1 cm entspricht $1,9 \times 10^{-8}$ Amp.

Tabelle I.

Äqu. n-Schwefelsäure.

Spannung		Stromstärke	
ohne Wellen	mit Wellen	ohne Wellen	mit Wellen
a) Spitze Kathode			
-0,116 Volt	-0,114 Volt	0,9	3,7
-0,501	-0,497	0,6	3,0
-0,575	-0,588	0,5	8,0
-0,680	-0,669	0,9	11,0
-0,713	-0,687	4,3	21,0
-0,726	-0,701	7,0	30,0
-0,755	—	43,2	—

1) N. T. M. Wilsmore, Zeitschr. f. phys. Chem. 35. p. 300. 1900.

Tabelle I (Fortsetzung).

Spannung		Stromstärke	
ohne Wellen	mit Wellen	ohne Wellen	mit Wellen
b) Spitze Anode			
0,313 Volt	0,294 Volt	0,0	2,5
0,700	0,688	0,1	11,0
1,070	1,039	1,5	27,0
1,222	1,162	8,6	> 50
1,292	—	24,6	—

Tabelle II.

n-Salpetersäure.

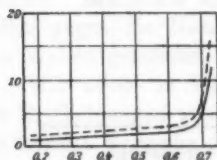
Spannung		Stromstärke	
ohne Wellen	mit Wellen	ohne Wellen	mit Wellen
a) Spitze Kathode			
-0,264 Volt	-0,254 Volt	0,0	17,0
-0,616	-0,602	1,5	27,0
-0,755	-0,736	22,7	> 50
b) Spitze Anode			
0,485 Volt	0,474 Volt	0,0	24,0
0,920	0,907	0,1	29,0
1,108	1,092	0,9	44
1,263	1,212	25,2	> 50

Aus den Tabellen ersieht man, daß die Reizung durch elektrische Wellen die Stromstärke sehr erheblich erhöhen kann, und zwar sowohl wenn die Spitze Anode, als auch wenn sie Kathode ist. Im zweiten Falle ist die Wirkung schwächer. Sehr viel geringer ist die Änderung, welche die Spannung der Elektrode erfährt, und zwar wird sie stets vermindert.

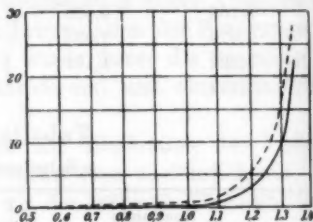
Was den zeitlichen Verlauf betrifft, so zeigt sich immer eine geringe Nachwirkung der Wellen, die jedoch nach 1 Min. so gut wie vollständig verschwunden ist. Einen direkten Nachweis für das Bestehen einer solchen Nachwirkung ergab uns folgender Versuch: Während der polarisierende Strom unterbrochen war, setzten wir den Wellengeber in Betrieb und schalteten dann letzteren aus und gleichzeitig den polarisieren-

den Strom ein. Der Ausschlag war dann etwas größer als er ohne Einwirkung der Wellen gewesen wäre.

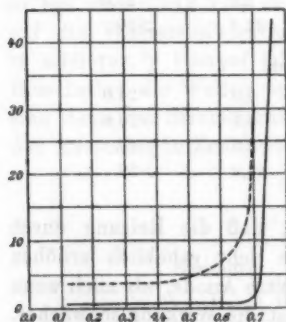
Wie sehr die Wirkung von der Konzentration abhängig ist, zeigte eine Reihe von Beobachtungen mit verschieden starker Schwefelsäure bei Polarisation in beiden Richtungen. Wir geben im folgenden diese Beobachtungen in Form von



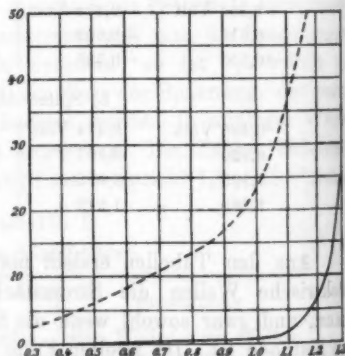
Kurve 1. 0,1 n-Schwefelsäure.
Spitze Kathode.



Kurve 2. 0,1 n-Schwefelsäure.
Spitze Anode.



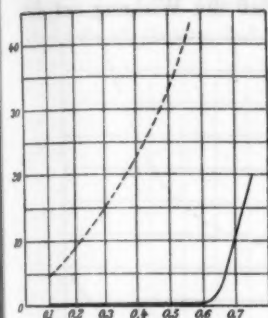
Kurve 3. n-Schwefelsäure.
Spitze Kathode.



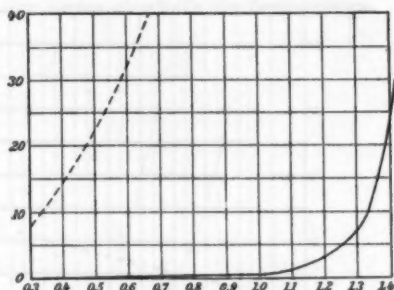
Kurve 4. n-Schwefelsäure.
Spitze Anode.

Kurven wieder. Ordinaten sind wie gewöhnlich die Stromstärken, Abszissen die Spannungen. Die punktierte Kurve bezieht sich auf die bei der Einwirkung der Wellen ausgeführten Versuche. Wie die Kurven zeigen, ist der Effekt bei 0,1 normaler Säure sehr klein, steigt dann rasch mit der Konzentration an, ist aber bei der reinen Schwefelsäure wieder kleiner.

Das Maximum der Wirkung tritt bei der 30 proz. Schwefelsäure auf, die bekanntlich auch die maximale Leitungsfähigkeit besitzt. Daß tatsächlich die Leitfähigkeit das Maßgebende



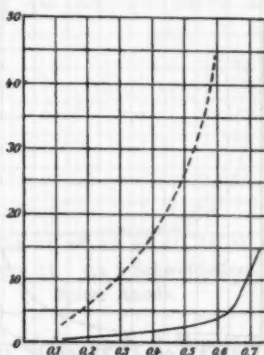
Kurve 5. 30 proz. Schwefelsäure.
Spitze Kathode.



Kurve 6. 30 proz. Schwefelsäure.
Spitze Anode.

für die Wirkung ist, wird noch schlagender durch folgenden Versuch illustriert: 0,1 normale Schwefelsäure wurde mit Kaliumsulfat nahezu gesättigt und diese Lösung untersucht. Hierauf wurde normale Schwefelsäure so lange verdünnt, bis sie die gleiche Leitfähigkeit wie obige Lösung hatte, was einer Konzentration von 0,5 normal entsprach. Die Kurve 10 zeigt das Verhalten dieser Lösungen bei anodischer Polarisation. Zum Vergleich ist auch die für 0,1 normale Schwefelsäure erhaltene Kurve noch einmal reproduziert (Kurve 11).

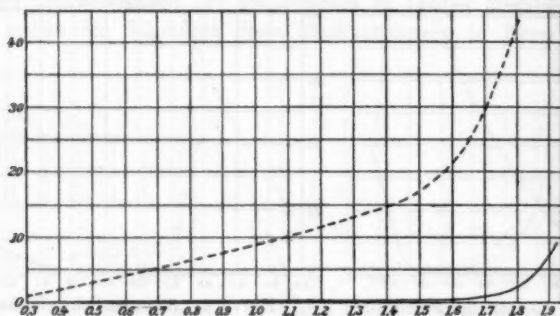
Ein Blick auf diese Kurven zeigt sofort, daß die Wirkung bei der mit Kaliumsulfat versetzten 0,1-normalen Schwefelsäure (Kurve 10) sehr viel stärker ist als bei der reinen 0,1 normalen Schwefelsäure, daß dagegen die Kurven für die beiden Lösungen von gleicher Leitfähigkeit sehr nahe übereinstimmen. Ein vollkommenes Zusammenfallen beider



Kurve 7. Reine Schwefelsäure.
Spitze Kathode.

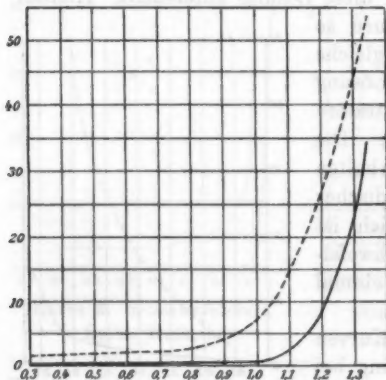
Kurven ist natürlich ausgeschlossen, schon weil der Zersetzungspunkt in beiden Fällen an verschiedenen Stellen liegt.

Diese Abhängigkeit der Wirkung von der Leitfähigkeit dürfte auch der Grund dafür sein, daß die Wirkung auf die



Kurve 8. Reine Schwefelsäure. Spitze Anode.

Salpetersäure stärker ist als die Wirkung auf die Schwefelsäure von gleicher Normalität.

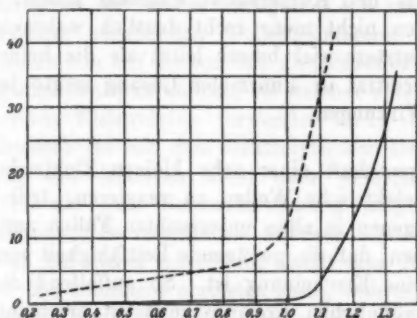


Kurve 9. 0,5 n-Schwefelsäure.
Spitze Anode.

Wir haben auch Natronlauge und Jodkalium untersucht und fanden dabei ganz ähnliche Verhältnisse; bei diesen Vorversuchen war jedoch die Anordnung eine andere, die Wirksamkeit der Wellen war sehr schwankend und geringer und wurde noch nicht durch die Vergleichszelle kontrolliert. Da demnach die Zahlen mit den oben angegebenen nicht unmittelbar vergleichbar sind, verzichten

wir auf die Mitteilung derselben, doch läßt sich auch aus diesen Versuchen entnehmen, daß die Erscheinung nicht an einen bestimmten chemischen Vorgang gebunden ist.

Noch deutlicher geht dies daraus hervor, daß auch bei der kathodischen Zersetzung der Lösungen von Schwermetallen der Einfluß der elektrischen Wellen hervortrat. Hier zeigten sich im Gegensatz zu den früheren Versuchen starke Nachwirkungen und Unregelmäßigkeiten, indem der Strom oberhalb des Zersetzungs-

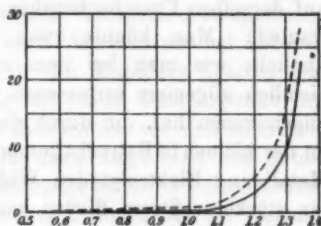


Kurve 10. 0,1 n-Schwefelsäure + Kaliumsulfat. Spitze Anode.

punktes bei längerer Einwirkung der Wellen langsam zunahm, was vielleicht auf die Vergrößerung der Kathode durch das ausgeschiedene Metall zurückzuführen ist. Zur Erläuterung dieses für die Abscheidung von Metallen typischen Vorganges mögen folgende Zahlen für Kupfersulfat in normaler Lösung dienen, bei dem die Erscheinung besonders deutlich hervortritt:

Vor Einschaltung der Wellen betrug bei einem Versuch die Stromstärke 17,1, nach 1 Min. 16,9, nach 2 Min. 16,3, während der Wirkung der Wellen war die Stromstärke 21,8, nach 1 Min. 25,7, nach 2 Min. 28,0. Nach Ausschaltung der Wellen war die Stromstärke 24,2 nach 1 Min. 23,8 und sank dann langsam auf den früheren Wert.

Im allgemeinen waren die Wirkungen bei den Metallen kleiner als bei der Schwefelsäure von gleicher Konzentration.



Kurve 11. 0,1 n-Schwefelsäure. Spitze Anode.

Doch ist hier zu berücksichtigen, daß die Lösungen der Metallsalze eben schlechter leiten. Vergleicht man verschiedene Metallsalze miteinander, so ist, wie die Versuche zeigten, die Stärke der Wirkung nicht allein von der Leitfähigkeit abhängig. Denn die Reaktionsfähigkeit auf Wellen war für normale Lösungen bei Zinksulfat und Kupfersulfat ungefähr gleich, bei Silbernitrat dagegen nicht mehr recht deutlich wahrnehmbar, obgleich das letztere viel besser leitet als die beiden anderen Salze. Silbernitrat in 4 normaler Lösung zeigte jedoch recht erhebliche Wirkungen.

Die Eigenschaft einer sehr kleinen Elektrode, auf den Reiz durch elektrische Wellen zu reagieren, tritt nach dem Vorausgegangenen in allen untersuchten Fällen auf; man darf wohl annehmen, daß sie, genügende Leitfähigkeit vorausgesetzt, eine allgemeine Erscheinung ist. So auffallend die Analogie mit dem gewöhnlichen Kohärer zunächst erscheint, so liegt ein prinzipieller Unterschied zwischen den beiden Wellenanzeigern darin, daß der elektrolytische Detektor im Gegensatz zum Kohärer nach der Bestrahlung mit Wellen von selbst in seinen Anfangszustand zurückkehrt; ob beide Erscheinungen auf derselben Ursache beruhen, erscheint daher zum mindesten fraglich. Man könnte zwar zunächst sich vorstellen, daß ähnlich, wie man bei dem zuerst gegebenen, jetzt freilich ziemlich allgemein verlassenen Erklärungsversuch des Kohäriers angenommen hat, die durch die Wellen erzeugte Stromwärme an der kleinen in Betracht kommenden Berührungsstelle zwischen Metall und Elektrolyt den Widerstand derart verkleinert, daß ein stärkerer Strom fließen kann.

Diese Erklärung lag um so näher, als die Erscheinungen, die beim Durchgang von Wechselstrom bez. elektrischen Wellen durch enge mit Elektrolyten gefüllte Räume auftreten, in vollkommen befriedigender Weise durch die Widerstandsänderung infolge der Stromwärme erklärt worden sind. Es ist dies namentlich nachgewiesen worden durch Versuche von M. Cremer¹⁾, die zur Erklärung des sogenannten „Fleischl-Effektes“ in der Kapillare ausgeführt worden sind. Er konnte nach-

1) M. Cremer, Zeitschr. f. Biologie 46, Neue Folge 23. p. 377. 1904.

weisen, daß der Gleichstrom, welcher entsteht, wenn der Sekundärstrom eines Induktoriums eine sehr enge mit einem Elektrolyten gefüllte Kapillare passiert, mit der erzeugten Jouleschen Wärme zusammenhängt. In ähnlicher Weise erklärt Fessenden¹⁾ die Wirkung seines auf der Verwendung eines Diaphragmas mit einem winzigem Loch innerhalb einer leitenden Lösung beruhenden Wellenindikators. Die gleiche Erklärung glaubte er auf die von ihm als „Baretter“ bezeichnete Vorrichtung ausdehnen zu können, bei welcher eine feine Metallspitze in einem Elektrolyten verwendet wird, die also vollkommen identisch ist mit dem elektrolytischen Detektor. Daß die Wirkung des letzteren nicht oder jedenfalls nur zum kleinsten Teil als eine Bolometerwirkung aufgefaßt werden darf, hat Reich²⁾ hervorgehoben und vor allem darauf hingewiesen, daß bei dieser Anordnung leicht eine Erhöhung des Stromes auf das zehnfache eintreten kann, während die Widerstandsänderung des Elektrolyten infolge der Erwärmung unmöglich so groß sein kann.

Es gelang uns durch folgenden Versuch den direkten Nachweis hierfür zu erbringen. Wir verfahren dabei ähnlich wie Cremer³⁾, der in der erwähnten Arbeit Phosphorsäure und unterphosphorige Säure, deren Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit bekanntlich nach Arrhenius bei höheren Temperaturen negativ werden, in die Kapillare brachte und zeigen konnte, daß gleichzeitig mit dem Umkehrpunkt der Leitfähigkeit eine Umkehrung im Zeichen des von ihm studierten Effektes eintritt. Im Gegensatz dazu zeigt eine mit unterphosphoriger Säure gefüllte Detektorzelle bei allen Temperaturen bis 94° eine deutliche Zunahme des Stromes bei der Reizung durch elektrische Wellen, während offenbar eine Abnahme hätte erfolgen müssen, wenn es sich um eine Bolometerwirkung handelte. In letzterem Falle müßte auch die Zelle, wenn sie statt mit einem Elektrolyten mit Quecksilber gefüllt wird, auf die Wellen reagieren, und zwar als Antikohärer wirken. Wir haben uns überzeugt, daß dies nicht der Fall ist, daß vielmehr

1) R. A. Fessenden, *Elektrotechn. Zeitschr.* 24. p. 1015. 1903.

2) M. Reich, l. c.

3) M. Cremer, l. c.

die Wellen auf diese Zelle ohne Einfluß sind. Es ist also die Anwesenheit eines Elektrolyten an der Spitze wesentlich.

Auf eine andere Art der Erklärung hat Reich hingewiesen, indem er als Ursache der Wirksamkeit der Wellen ihre *depolarisierende Wirkung* ansieht. Er stützt diese Ansicht auf einige interessante Versuche, welche eine Verschiedenheit der Wirkung einer halben Welle, gebildet durch die nichtoszillatorische Entladung eines Kondensators, je nach dem Vorzeichen derselben konstatieren. Er hält es für wahrscheinlich, daß die Erscheinung in Zusammenhang steht mit der von Margules¹⁾, Ruer²⁾ u. a. untersuchten Auflösung von Platin, durch anodische Einwirkung von Gleichstrom und gleichzeitiger Wirkung von Wechselstrom. Wenn es nun auch möglich ist, daß beim Detektor, wenn die Spitze Anode ist, diese Erscheinung eintritt, so darf man jedenfalls nicht in der Auflösung des Platins die unumgängliche Bedingung sehen; denn es hat sich ja gezeigt, daß der fragliche Effekt bei den verschiedensten chemischen Vorgängen, bei Spitzen aus verschiedenen Metallen und vor allem auch, daß er bei der kathodischen Polarisation auftritt. Trotzdem sind ähnliche theoretische Überlegungen über die gleichzeitige Wirkung von Gleichstrom und Wechselstrom und die depolarisierende Wirkung des letzteren, wie sie Margules andeutet und Ruer genauer ausführt, wohl auch auf diesen Fall anwendbar.

Die im folgenden entwickelte Vorstellung gibt nicht nur eine, wie wir glauben befriedigende Erklärung der beobachteten Erscheinungen, sondern ermöglichte es uns auch, bei den unten besprochenen Versuchen mit Elementen die Wirksamkeit neuer Kombinationen vorherzusehen.

Trifft ein Wellenzug auf eine z. B. kathodisch polarisierte Spitze, so wird die anodische Komponente die Zelle leicht passieren und einen Teil des in der Elektrode und deren Umgebung angesammelten Wasserstoffs oxydieren und somit eine Depolarisation bewirken; die kathodische Komponente dagegen wird, da sie die schon vorhandene Polarisation erhöht, gar nicht oder wenigstens nur zum Teile hindurchgehen. Analoge

1) M. Margules, Wied. Ann. 65. p. 629. 1898; 66. p. 540. 1898.

2) M. Ruer, Zeitschr. f. phys. Chem. 44. p. 81. 1908.

Betrachtungen gelten auch für eine anodisch polarisierte Spitze. Natürlich wird diese Wirkung nur bei einer nicht zu kleinen Dichte des Wechselstromes auftreten; es wird also bei den geringen Strommengen, um die es sich hier handelt, eine außerordentlich kleine Oberfläche der Elektrode die wichtigste Bedingung sein. Ferner ist klar, daß der Effekt in um so höherem Grade auftreten wird, je besser die Leitfähigkeit des Elektrolyten ist.

Nach dieser Auffassung verhält sich die Zelle den Wellen gegenüber einigermaßen ähnlich wie eine Zelle mit einer Aluminiumelektrode, welche bekanntlich den Wechselstrom unter gewissen Bedingungen nur in dem einen Sinne, wenn nämlich das Aluminium Kathode ist, hindurchgehen läßt und so den Wechselstrom in pulsierenden Gleichstrom verwandelt.¹⁾ Freilich liegt hier eine andere Ursache vor; es kann ja wohl gegenwärtig als sicher angesehen werden, daß es sich beim Aluminium nicht um eine Polarisation, sondern um einen Übergangswiderstand durch eine Oxydhaut oder etwas Ähnliches handelt²⁾, aber eine Analogie mit unserer Zelle liegt trotzdem vor und diese beruht eben auf der Undurchlässigkeit der einen Stromkomponente gegenüber.

Der direkte experimentelle Beweis für eine Herabsetzung der Spannung unter dem Einfluß der Wellen läßt sich aus der Tabelle auf p. 198—199 entnehmen; auch unsere anderen Versuche zeigten ausnahmslos eine Verminderung der Spannung. Diese Verminderung ist freilich in der Regel sehr klein und manchmal bei geringen polarisierenden Kräften kaum merklich. Da jedoch gerade in diesem Gebiet die primäre Spannung und die Gegenkraft der Polarisation sehr nahe gleich sind, muß die geringste Änderung der letzteren zu einer sehr erheblichen Zunahme der Stromstärke führen. Es muß dann auch bei höheren Spannungen, wenn die Polarisation ungefähr konstant geworden ist, die Wirksamkeit der Wellen abnehmen. In der Tat sieht man aus den Tabellen und den Kurven daß die relative Vermehrung mit steigender Stromstärke kleiner wird. Noch deutlicher ließ sich dies durch einen Versuch bestätigen,

1) Vgl. z. B. L. Graetz, Wied. Ann. 62. p. 323. 1897.

2) E. Lecher, Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 107. p. 740. 1898; A. M. Scott, Wied. Ann. 67. p. 407. 1899.

bei welchem mit 4 Volt polarisiert wurde. War die Spitze Kathode, so war die Wirkung überhaupt nicht mit Sicherheit wahrzunehmen, war die Spitze Anode, so bewirkte eine Reizung durch die elektrischen Wellen nur eine Erhöhung um etwa ein Viertel des Betrages, während wir bei kleineren Spannungen Erhöhungen bis auf mehr als das Zwanzigfache beobachteten. Es sind also nicht die Zellen mit Gasentwicklung, wie sie von Schlömilch verwendet worden sind, diejenigen mit dem günstigsten Wirkungsgrad, sondern im Gegenteil ist das Gebiet unterhalb der sichtbaren Gasentwicklung das empfindlichste, wenn man nicht den absoluten Wert des Ausschlages, sondern seine relative Vermehrung in Betracht zieht.

Versuche mit Elementen.

Auch ohne Anwendung einer äußeren elektromotorischen Kraft lassen sich Vorrichtungen herstellen, welche auf die Bestrahlung durch Wellen reagieren, was auch Schlömilch gefunden und kurz erwähnt hat. Wir stellten auch über diesen theoretisch eigentlich einfacheren Vorgang eine Anzahl von Versuchen an. Die Elemente stellten wir mittels U-förmiger Röhren her, in deren Biegung sich 20 proz. durch Agar gelatinierte Salpeterlösung befand. Die beiden Schenkel nahmen die Lösungen und die Elektroden auf. Die eine Elektrode war wieder eine feine Spitze und wurde hergestellt aus 0,2 mm starkem Kupfer- oder Silberdraht (von Hartmann & Braun), der ganz in Marineleim eingebettet war; der untere Querschnitt des Drahtes wurde durch Abschneiden freigelegt. Daß solche Spitzen auch aus anderen Metallen als Platin sich im Detektor als Kathoden bewährten, haben wir schon oben erwähnt; wir überzeugten uns vor Verwendung jeder Spitze, daß sie ungefähr ebenso reaktionsfähig war wie die Platinapitze.

Die Messung der Spannung kann hier nicht mehr mit dem Kapillarelektrometer erfolgen wegen der großen Polarisierbarkeit der kleinen Elektrode, sie wurde daher mit einem Dolezalekschem Quadrantelektrometer ausgeführt.

Die Elemente wurden geschlossen durch das Galvanometer und einen Graphitwiderstand von ungefähr 1 Million Ohm. Die Erzeugung und Zuleitung der Wellen erfolgte in gleicher Weise wie bei den früheren Versuchen.

Während dieser Versuche wurde wie früher die Intensität der Wellen kontrolliert; sie war während der ganzen Dauer recht konstant, so daß alle Versuche aufeinander beziehbar sind. Mit den früheren Resultaten sind sie jedoch nicht direkt vergleichbar, da der Ausschlag der Vergleichszelle um ein Drittel abgenommen hatte. Auf Grund dieser Angabe ist es also möglich, die folgenden Daten auf die früheren zu reduzieren.

Das Element

Kupferspitze|n-Kupfersulfat|Salpeter|n-Zinksulfat|Zink

ergab folgendes

Spannung		Stromstärke	
ohne Wellen	mit Wellen	ohne Wellen	mit Wellen
0,961 Volt	0,990 Volt	40,6	42,0

Diese und einige andere Versuche von ähnlichem Typus zeigten, was auch Schlömilch gefunden hatte, daß die Stromänderung durch die Wellen hier ebenfalls eintritt, aber sehr viel kleiner ist.

Gleichzeitig nimmt die Spannung zu, und zwar proportional der Stromstärke.

Mit dem früher entwickelten Erklärungsversuch scheint es zunächst nicht in Einklang zu stehen, daß eine unpolarisierbare Elektrode wie Kupfer in Kupfersulfat ebenfalls auf die Wellenreizung reagiert. Es ist jedoch zu beachten, daß eine so kleine Elektrode nicht mehr unpolarisierbar ist; es geht dies auch daraus hervor, daß die mit dem Elektrometer bei geschlossenem Element gemessene Spannung um mehr als ein Zehntel Volt zu klein ist.

Die auf p. 206 mitgeteilten Betrachtungen über Depolarisierung durch die Wellen lassen sich leicht für diesen Fall modifizieren; an Stelle der Polarisation durch gelösten Wasserstoff oder Sauerstoff tritt hier diejenige durch Konzentrationsabnahme an der Spitze.

Ist diese Anschauung richtig, so muß es auch leicht sein, Elemente herzustellen, die eine viel stärkere Reaktionsfähigkeit zeigen als das Daniellelement; es sind dies die leicht polarisierbaren Elemente. Man braucht z. B. nur im Daniell das Kupfersulfat durch Schwefelsäure zu ersetzen, um eine höchst polarisierbare Anordnung zu haben. Durch sukzessives Hin-

zufügen von Kupferion geht die Polarisation mehr und mehr herunter.

Mit derartigen Elementen erhielten wir folgendes:

Tabelle III.

	Spannung			Stromstärke		
	1. ohne Wellen	2. mit Wellen	Verhältnis	1. ohne Wellen	2. mit Wellen	Verhältnis
Cu-Spitze äqu. n-H ₂ SO ₄ ; KNO ₃ ; äqu. n-ZnSO ₄ /Zn	Volt	Volt				
	0,554	0,773	1,39	20,5	30,1	1,47
Zur H ₂ SO ₄ ein Tropfen Cu(NO ₃) ₂	0,804	0,950	1,18	27,5	34,3	1,25
Zusatz von Cu(NO ₃) ₂ bis zu merklicher Blaufärbung	0,834	0,970	1,17	29,2	35,0	1,30
Zusatz von Cu(NO ₃) ₂ bis zu starker Blaufärbung	0,847	0,914	1,08	34,9	37,5	1,07
Anstatt der H ₂ SO ₄ fast ge- sättigtes Cu(NO ₃) ₂	1,052	1,061	1,02	43,8	44,3	1,02

Aus der Tabelle sieht man zunächst, daß die relative Änderung der Spannung und der Stromstärke die gleiche ist, was auch als Beweis für die oben dargelegte Auffassung gelten kann, daß die Wellen die Polarisation und nicht etwa auch den Widerstand verändern. Ferner zeigt sie den auf theoretischem Wege vorausgesehenen Parallelismus zwischen Empfindlichkeit und Polarisierbarkeit.

Folgende ähnliche Resultate liefert das Smeeelement:

Platinspitze|n-H₂SO₄|n-ZnSO₄/Zn.

Spannung			Stromstärke		
ohne Wellen	mit Wellen	Verhältnis	ohne Wellen	mit Wellen	Verhältnis
0,509 Volt	1,125 Volt	2,2	25,0	50,0	2,0

Ferner wurden einige Oxydations- und Reduktionsketten untersucht; wir verwendeten hier statt des Zinks Quecksilber in Schwefelsäure, die mit Merkursulfat gesättigt war, als große Elektrode, nachdem auf die Natur und Spannung derselben natürlich nichts ankommt.

Tabelle IV.

Spannung			Stromstärke		
ohne Wellen	mit Wellen	Verhältnis	ohne Wellen	mit Wellen	Verhältnis
Platinspitze $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ mit etwas $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ Hg_2SO_4 Hg					
0,020	0,280	11,5	0,8	8,0	10
Platinspitze $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ mit etwas KMnO_4 $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ Hg_2SO_4 Hg					
0,121	0,411	3,4	4,4	15,2	3,5
Platinspitze $n\text{-NaOH}$ mit SnCl_2 $n\text{-H}_2\text{SO}_4$ Hg_2SO_4 Hg					
0,031	0,520	16,7	0,6	24	40

Oxydations- und Reduktionsketten reagieren also, wie man sieht, ungemein stark auf die Reizung durch Wellen; sie stehen also in keiner Weise hinter den Detektoren mit äußerer elektromotorischer Kraft zurück. Die sehr starke Polarisierbarkeit solcher Ketten mit einer kleinen Elektrode ist selbstverständlich; folgende Zahlen mögen davon eine Vorstellung geben:

Die oben angeführte Kette mit Bichromat zeigt im offenen Zustand 0,357 Volt, durch $1,2 \cdot 10^6 \Omega$ geschlossen 0,020 Volt.

Noch stärker ist die Abnahme bei der Zinnchlorürkette, die im offenen Zustand 1,012 Volt, durch $1,2 \cdot 10^6 \Omega$ geschlossen 0,031 Volt Spannung gibt.

Entsprechend stark sind daher, wie unsere theoretischen Erörterungen voraussehen ließen, die Wirkungen der Wellen.

Eine große Anzahl ähnlicher Versuche mit Konzentrationsketten, in denen eine Kupfer- bez. Silberspitze verwendet wurde, boten nichts prinzipiell Neues und gaben, wie zu erwarten, ziemlich kleine Wirkungen. Versuche mit komplexen und schwer löslichen Salzen, also an dem Ion des Elektrodenmetalles sehr armen Lösungen, gaben stärkere Effekte, die aber stark schwankend und daher wenig zuverlässig waren, was vielleicht auf den Angriff der Spitze oder der Kittung durch die Lösung bez. Bedeckung der Spitzenoberfläche mit dem unlöslichen Salz zurückzuführen ist.

Zusammenfassung.

Die Empfindlichkeit einer durch eine äußere elektromotorische Kraft polarisierten feinen Platinelektrode in Schwefel-

säure elektrischen Wellen gegenüber, tritt schon bei den geringsten polarisierenden Kräften auf; sie zeigt sich in einer Vermehrung der Stromstärke und gleichzeitig in einer Verminderung der Spannung.

Die Erscheinung tritt sowohl auf, wenn die Spitze Anode, als auch wenn sie Kathode ist, und ist nicht an einen bestimmten chemischen Vorgang gebunden. Bei gleichen Elektrolyten geht die Empfindlichkeit mit der Leitfähigkeit parallel.

Bei galvanischen Elementen verschiedener Kombination, deren eine Elektrode aus einer feinen Spitze bestand, fand bei Reizung durch elektrische Wellen eine Verstärkung des Stromes und gleichzeitige Erhöhung der Spannung statt.

Die Empfindlichkeit wuchs mit der Polarisierbarkeit der Spitze.

Die beobachteten Erscheinungen lassen sich durch Widerstandsänderung infolge der Stromwärme nicht erklären.

Eine befriedigende Erklärung gibt die Annahme, daß die Wirksamkeit der Wellen auf einer Depolarisation beruht.

Prag, Physik-chem. Inst. d. k. k. deutschen Universität,
19. Juli 1904.

(Eingegangen 21. Juli 1904.)

12. *Änderung des Peltiereffektes mit der Temperatur;*

von Emil G. Bausenwein.

(Aus den Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wissensch. in Wien.
Mathem.-naturw. Klasse 113. Abt. IIa. April 1904.)

Die Theorie von W. Thomson¹⁾ verlangt, daß

$$\frac{dE}{dT} T = \Pi,$$

wo dE/dT die Änderung der thermoelektrischen Kraft mit der Temperatur, T die absolute Temperatur und Π den Peltiereffekt bedeutet.

Nun ist die Änderung des Peltiereffektes mit der Temperatur schon zu verschiedenen Malen untersucht worden, doch stets nur so, daß man einige ganz beliebige Punkte herausgriff.

So konnte z. B. Le Roux²⁾ konstatieren, daß beim Cu-Fe-Element der Peltiereffekt sich bei einer gewissen Temperatur umkehrt.

Von den übrigen Arbeiten³⁾ will ich nur die letzte mir bekannte von Battelli⁴⁾ erwähnen, der bei den Siedetemperaturen von vier Flüssigkeiten arbeitete und bis 202° C. kam.

Über Anregung durch Hrn. Prof. Dr. Lecher habe ich in dessen Laboratorium die Änderung des Peltiereffektes mit der Temperatur innerhalb viel weiterer Grenzen, als dies meines Wissens bisher geschehen ist, untersuchen können.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Hrn. Prof. Dr. Lecher für seine Förderung, die er mir während der ganzen Zeit meiner Arbeit angedeihen ließ, den besten Dank auszusprechen.

1) W. Thomson, Phil. Mag. (4) 11. p. 214 und 281. 1856.

2) Le Roux, Compt. rend. 99. p. 842. 1884.

3) A. Naccari u. Bellati, Atti del. R. Ist. veneto di sc. (5) 4. p. 23. 1878; l. c. (5) 5. p. 573. 1879; Campbell, Proc. Roy. Soc. Edinb. 1886/87. p. 387, Beibl. 12. p. 402; l. c. 8. p. 281. 710; Gore, Phil. Mag. (5) 5. p. 349. 1886; Skobelzyn und Zinserling, Journal der russ. phys.-chem. Gesellschaft (4) 19. p. 121. 1887; Beibl. 12. p. 534. 1888.

4) A. Battelli, Mem. del. Lincei, p. 285. 1889; Beibl. 14. p. 296. 1890; Rendiconti dell'Accademia del Lincei (4a) 5. p. 631. 1889.

Methode.

Die Beschreibung einer Reihe von verschiedenen Vorversuchen übergehe ich, um gleich die definitive Beobachtungsanordnung zu schildern. Es mußte von vornherein darauf Rücksicht genommen werden, daß sämtliche hier in Betracht kommenden Größen möglichst *gleichzeitig* und an *denselben Materialien* gemessen wurden. Diese Größen sind: Peltiereffekt, thermoelektrische Kraft und Temperatur.

Messung des Peltiereffektes.

Da zunächst die Metallkombination Cu-Fe zur Untersuchung kam, so will ich an diesem Beispiele die Methode schildern. Die zu untersuchenden Metalle waren in der in nachstehender Fig. 1 skizzierten Weise angeordnet.

Es wird ein Gleichstrom von 6 Amp. durch eine Kombination von 3 mm dickem Kupfer-Eisen-Kupferdraht, Cu-Fe-Cu, geschickt. Dadurch tritt an den Lötstellen *a* und *b* Abkühlung, bez. Erwärmung durch den Peltiereffekt ein. Derselbe wurde

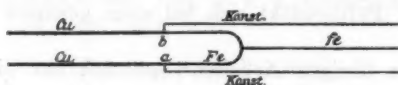


Fig. 1.

nun nicht seinem absoluten Werte nach in Kalorien gemessen, sondern durch seine thermoelektrische Wirkung auf ein Galvanometer. Zu diesem Zwecke ist sowohl bei *a* als *b* zwischen Cu und Fe ein dünner Konstantendraht (Konst.) eingelötet. Zum Verständnis des Späteren sei erwähnt, daß überdies in der Mitte des Fe-Bügels ein dünner Eisendraht (*fe*) angelötet ist. Alle Lötungen wurden mit Messing oder Silber ausgeführt.

Nachdem der Gleichstrom eine genau bestimmte Zeit (30 Sek.) durchgeflossen war, wurde er mittels einer eigens konstruierten Wippe (*W*, Fig. 2) ausgeschaltet und ein empfindliches Galvanometer eingeschaltet. Der auftretende Ausschlag ist hervorgerufen durch die Temperaturdifferenz zwischen *a* und *b*. Hierauf wurde nach einer Pause von 30 Sek. der Gleichstrom in entgegengesetzter Richtung wieder durch 30 Sek. eingeleitet, wobei das Galvanometer selbstverständlich aus-

geschaltet war. Dann folgte abermaliger Austausch des Gleichstrom- gegen den Galvanometerkreis durch die Wippe, wodurch ein Ausschlag nach entgegengesetzter Richtung resultierte etc.

Den Peltiereffekt durch die thermoelektrische Kraft Kupfer-Eisen zu messen, war unmöglich, weil ja gerade im Inversionspunkte, wo der Peltiereffekt der Theorie nach gleich Null sein soll (im vorliegenden Falle bei ca. 300°C.), auch die thermoelektrische Kraft Cu-Fe gleich Null ist.

Die thermoelektrische Kraft Konstantan-Eisen dagegen ist, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, ziemlich genau linear.

Tabelle 1.

$t^{\circ}\text{C.}$	E	$t^{\circ}\text{C.}$	E	$t^{\circ}\text{C.}$	E
20°	0	310°	50,1	610°	121
60	6,25	360	66	660	130,5
110	15	410	72	710	147
160	20,7	460	85,5	760	168,5
210	29	510	97	810	173
260	39,5	560	108,5		

Das Maß für E ist so, daß der Wert 100 gleich ist $242 \cdot 10^{-4}$ Volt.

Erhitzung der Metallkombination und Messung der Temperatur.

Die ganze bisher beschriebene Kombination muß jetzt auf genau bestimmbare Temperatur erhitzt werden können.

Zu dem Zwecke wird dieselbe in einen elektrisch zu heizenden Porzellanofen, wie ihn die Firma Heräus in Hanau erzeugt, eingeschlossen. Dieser Ofen ist in Fig. 2 durch schematische Darstellung des zylinderförmigen Porzellanrohres OO dargestellt. Die Platinfolie umgibt nur den mittleren Teil der Röhre in einer Länge von ungefähr 30 cm; die ganze Länge des Rohres ist 60 cm bei ca. 6 cm lichtem Durchmesser. Die Heizung geschieht mittels Wechselstrom. Zur Erzielung einer Temperatur von 800°C. benötigte ich im Maximum 9,5 Amp. (125 Volt).

Das Konstanterhalten der gewünschten Temperatur ließ sich mit Hilfe zweier Rheostaten erreichen.

Die Temperatur im Ofen wird gemessen durch ein thermoelektrisches Pyrometer (geliefert von Heräus, geeicht von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin); dasselbe besteht aus einem Platin-Platinrhodium-Element, das mit einem zu diesem Zwecke gebauten Präzisionsvoltmeter von Siemens & Halske verbunden ist und direkt die Temperatur in Celsiusgraden angibt.

Die Pt- und Rh-Enden, sowie überhaupt alle in Betracht kommenden Drähte wurden entsprechend weit aus der Heizröhre herausgeführt und an ihren weiteren Verbindungen durch passende adiabatische Hüllen so geschützt, daß sie stets genau die Zimmertemperatur beibehielten.

Messung der thermoelektrischen Kräfte.

Man sieht aus Fig. 2, *s*, daß, wenn ich die beiden Enden Konst. und Fe mit dem Siemensschen Voltmeter (angedeutet durch *s*) in Verbindung brachte, die thermoelektrische Kraft

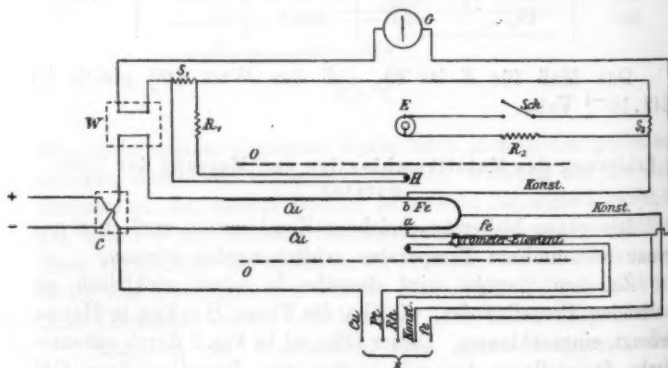


Fig. 2.

zwischen Konstantan und Eisen bestimmt werden konnte; ganz ebenso durch Einschaltung von Cu-Fe die von Kupfer und Eisen.

Der Kontakt geschah mittels eines dreifachen (in der Figur nicht gezeichneten) Quecksilberkommutators, der entweder

Cu-Fe oder Konst.-Fe mit dem Voltmeter s in Verbindung zu bringen gestattete.

Die große thermoelektrische Potentialdifferenz zwischen Eisen und Konstantan machte bei dieser Kombination einen Vorschaltwiderstand von $500\ \Omega$ notwendig.

Was die Lage des Bügelelementes im Innern der Heizröhre anbelangt, so war Sorge getroffen, daß die beiden Lötstellen a und b genau in die Mitte und in gleicher Vertikalebene mit der Lötstelle des Pyrometerelementes zu liegen kamen. Alle Drähte waren durch besondere Tonröhrchen vor jedem unerwünschten Kontakt geschützt. Überdies war die Heizröhre selbst mit Asbestwolle derart ausgefüllt, daß keinerlei Luftzug entstehen konnte.

Erhaltung des Nullpunktes am Galvanometer.

Wenn man bei höherer Temperatur, ohne daß zuvor der Gleichstrom geschlossen war, ohne daß also ein Peltiereffekt hervorgebracht wurde, den Galvanometerkreis einschaltet, so dürfte ein Ausschlag nicht erfolgen, wenn bei a , b die Lötstellen genau die gleiche Temperatur hätten, denn die beiden entstehenden Thermoströme zwischen Eisen-Konstantan und andererseits Konstantan-Eisen müßten einander kompensieren.

Wiewohl nun a und b durch die eigentümliche Bügelform der Kombination genau in derselben Vertikalebene, also in einer isothermischen Fläche des Ofens liegen, ist diese Konstanz der Temperatur selbstverständlich nicht vollständig zu erreichen. Da nun aber der Nullpunkt des Galvanometers bei den Messungen möglichst konstant bleiben soll, bei der hohen Empfindlichkeit des Instrumentes aber schon Temperaturdifferenzen einiger Tausendstelgrade genügten, um den Lichtfleck über die Skala hinauszutreiben, brachte ich ein Hilfselement (H) Eisen-Konstantan, geshuntet (S_1) mit in die Heizröhre hinein. Mittels eines Schieberrheostaten (R_1) konnte der nicht vollkommen ausgeglichene Teil der Thermoströme (es war immer nur ein kleiner Betrag) von a und b durch dieses Hilfselement aufgehoben und damit der Nullpunkt der Skala festgehalten werden.

Die Verwendung dieses Kompensationselementes (H) hat den weiteren Vorteil, daß der einmal eingestellte Nullpunkt es

auch für jede Temperatur bleibt, da sich der nicht kompensierte Teil der Thermoströme von a und b (von der nicht ganz gleichen Temperatur dortselbst herrührend) mit der Temperatur in gleicher Richtung und Stärke verändert wie der ihm bei einer Anfangstemperatur äquivalent gemachte Teilstrom des Hilfselementes (H).

Dadurch ergibt sich eine selbsttätige Regulierung der Kompensation und Ruhe des Lichtfleckes bei allen Temperaturen.

Prüfung der Empfindlichkeitsänderung des Galvanometers.

Überdies mündet in die Galvanometerleitung durch einen zweiten Shunt S_2 ($0,1 \Omega$) ein galvanisches Element (E), das in einem Kreis von hohem Widerstande (5000Ω) liegt und durch den Schlüssel *Sch* geschlossen werden kann. Durch diese einfache Vorrichtung läßt sich die Empfindlichkeitsänderung des Galvanometers bez. Widerstandsänderung der Leitung in jedem beliebigen Moment bestimmen.

Beispiel einer Ablesung.

Um die Art der Beobachtung klar zu machen, sei es erlaubt, ein Bruchstück des Beobachtungsjournals in extenso in der Tabelle p. 219 mitzuteilen.

Die Bedeutung der einzelnen Kolonnen wird durch die Überschriften klar gemacht. Dazu ist noch zu bemerken: Die erste Kolonne gibt die Zeit der Beobachtung, die nächsten drei die Ablesungen am Siemensschen Voltmeter, und zwar stellt die erste davon die Temperatur in Celsiusgraden dar, die zweite die Ausschläge desselben Instrumentes bei Anlegung von Fe-Cu in 10^{-4} Volt und die dritte ebenso bei Anlegung von Fe-Konst. (unter Vorschaltung von 500Ω). Eine weitere Reihe enthält die Galvanometerausschläge bei Schließung des oben besprochenen Vergleichselementes (E). Man sieht, daß die Empfindlichkeit des Galvanometers ziemlich konstant blieb. Die nächsten Kolonnen mit der Überschrift „Peltiereffekt“ ergeben unter I Nullpunkt und Ausschläge, wenn der Gleichstrom in der einen Richtung, unter II ebenso, wenn er in ent-

Beobachtungs- zeit	Thermostrom			Vergleichs- element	Peltiereffekt					Beobachtungs- reihe: III, Blatt 3 c
	Temp.	Fe—Cu	Fe—Konst.		I		II		Absolute Summe	
					Null- punkt	Aus- schlag	Null- punkt	Aus- schlag		
10 ^h 30 ^m	305)	11,9	49,5	13,5	52,6	42,8	53,5	42,6	(— 11)	Zimmer- temp. 17,5° C. Gleich- strom: 6 Amp.
				13,5	52,6	42	53,8	42,6	— 0,6	
				13,4	52,5	42	54	42,8	— 0,7	
				13,5	52	41,1	53,8	42,2	— 0,7	
	310)			13,5	52,4	41,3	53,5	41,6	— 0,8 — 0,7	
11 ^h — ^m	400)	10,8	70,5	13,5	52	46,4	52,5	47	(— 9,9)	
				14	51,8	44,9	52	36,8	— 8,3	
				12,9	52	44,9	52,4	36,4	— 8,9	
				13,6	52	44,6	52,7	36,5	— 8,8	
				13,8	51,5	44,7	52,8	37	— 9,0	
				13,8	51,8	45,6	52,3	37	— 9,6	
	410)			13,6	51,5	45,6	52,3	37	— 9,4 — 9,1	
11 ^h 50 ^m	450)	8	88	13,8	50,8	45	51,8	32	(— 14,0)	
				50,9	46,4	51,9	33,9	— 13,5		
				50,3	45,8	51,9	34,2	— 13,2		
				51	45,8	51,6	32,7	— 13,2		
	460)			50,4	45,8	51	32,8	— 13,1 — 13,25		
12 ^h 30 ^m	500)	4,5	94	13,6	50,9	36,8	50,3	18	(— 18,2)	
				13,8	49,6	34,3	50,6	18,1	— 17,2	
				14	50	34	51,2	16	— 19,2	
				14,4	50,3	35,6	51	17	— 19,3	
				13,6	50	35,3	51	16,3	— 20,0	
				13,9	50	34,6	50,9	16,3	— 19,1	
				13,9	50,1	35,5	51	16,9	— 19,5	
	510)			50	35,6	50,8	16,4	— 20,0 — 19,4		

gegengesetzter Richtung durch das Bügelement fließt. Diese Ausschläge sind als *erste* Ausschläge zu verstehen, ihre absolute Summe enthält die letzte der Kolumnen. Dieselbe entspricht der Natur der Sache nach dem Vierfachen der Wirkung des Peltiereffektes bei *a* oder *b*. In der für eventuelle Bemerkungen offen gelassenen Kolumne wurde die jeweilige Zimmertemperatur und Gleichstromintensität vermerkt.

Erstere wurde zu der Korrektur benötigt, welche vorgenommen werden mußte, da die Temperatur der kalten Lötstelle nicht 0° , sondern Zimmertemperatur hatte. Die Intensität von 6 Amp., sowie die Zeitdauer des Stromschlusses (30 Sek.) mit darauffolgender Pause (30 Sek.) wurde gewählt, weil vielfache Versuche ergeben hatten, daß *ceteris paribus* auf diese Weise die günstigsten Resultate erzielt werden. Die jedesmalige erste Ablesung für den Peltiereffekt wurde nicht mit in Rechnung gezogen.

Aus Kolumne 2 geht hervor, daß die Temperatur während einer Anzahl von Ablesungen nicht konstant blieb. Als merkliche Fehlerquelle ist dies nicht anzusehen, da stets der Mittelwert der Temperatur mit dem Mittelwerte der während derselben Zeit erhaltenen Ablesungen (5—8) verbunden wurde.

Der momentane Nullpunkt wurde gleichzeitig mit dem Auslösen der Wippe jedesmal abgelesen, um die bei der hohen Empfindlichkeit des Galvanometers durch äußere magnetische Einflüsse (elektrische Straßenbahn und dergleichen) unvermeidlichen Schwankungen eliminieren zu können. Eine kleine Korrektur wurde auch wegen des durch den Schluß des Gleichstromes erzeugten magnetischen Feldes notwendig.

Resultate.

Untersucht wurde bisher die geschilderte Kombination Fe—Cu und ebenso Fe—Ag. In letzterem Falle wurde in der eingehend geschilderten Anordnung an Stelle von Kupfer Silber vom Feingehalte 900:1000 genommen.

Es ergaben sich die in nachfolgenden Tabellen zusammengestellten Werte.

Thermoelektrische Kraft Fe-Cu.

Tabelle 2.

$t^{\circ}\text{C.}$	$E = 10^{-4}\text{ V.}$	$t^{\circ}\text{C.}$	$E = 10^{-4}\text{ V.}$
20	0	460	9
60	3	510	5
110	6	560	1
160	8,35	610	- 4,3
210	10,8	660	- 8,3
260	12,25	710	- 14
310	13	760	- 17
360	12,5	810	- 20,7
410	11,25		

Thermoelektrische Kraft Fe-Ag.

Tabelle 3.

$t^{\circ}\text{C.}$	$E = 10^{-4}\text{ V.}$	$t^{\circ}\text{C.}$	$E = 10^{-4}\text{ V.}$
20	0	509	6,5
79	5,5	559	1
129	10	609	- 3,4
159	11,3	619	- 4,2
229	15	659	- 9,5
259	16	734	- 16,2
324	16	739	- 16,5
359	15,5	779	- 19,4
409	14	809	- 21,5
464	10		

Peltiereffekt Fe-Cu.

Tabelle 4.

$t^{\circ}\text{C.}$	e	$t^{\circ}\text{C.}$	e
20	14	615	- 25,7
99	13,3	672	- 25,1
159	12,7	727	- 23,2
214	8,6	735	- 22,7
309	1,9	795	- 24,8
374	- 4,4		
484	- 14,4		
630	- 25,8		

Peltiereffekt Fe-Ag.

Tabelle 5.

$t^{\circ}\text{C.}$	e	$t^{\circ}\text{C.}$	e
20	16	509	-28,0
154	13,9	564	-26,5
289	7,9	614	-31,6
279	3,6	659	-34
321	-2,6	736	-30,5
359	-4,7	779	-31,6
414	-12,7	809	-34,5
464	-19,6		

Im folgenden sind die Werte durch die entsprechenden Gaugainschen Kurven graphisch dargestellt (Fig. 3 für Fe-Cu und Fig. 4 für Fe-Ag). Die Abszissenachse enthält die Temperaturen in Celsiusgraden. Die Einheit der Ordinatenachse

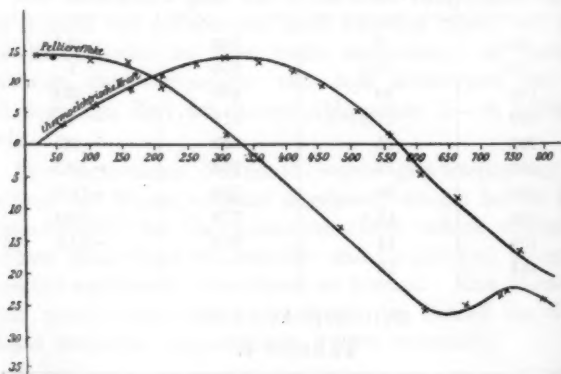


Fig. 3. Fe-Cu.

ist für die Thermokurven Zehntelmillivolt, für die Kurven dagegen, die den Gang des Peltiereffektes mit der Temperatur wiedergeben, ist die Einheit selbstverständlich willkürlich.

Was bei Betrachtung der Kurven auffällt, ist zunächst folgendes:

1. Der Inversionspunkt liegt sowohl für Fe-Cu als auch für Fe-Ag bei etwas höherer Temperatur, als er gewöhnlich

angegeben ist, was sich vielleicht aus dem Material erklären läßt (kohlenstoffarmes Eisen, nicht chemisch reines Silber). Übrigens zeigen die angegebenen Zahlen bei verschiedenen Beobachtern nicht große Übereinstimmung; so fand für Cu-Fe

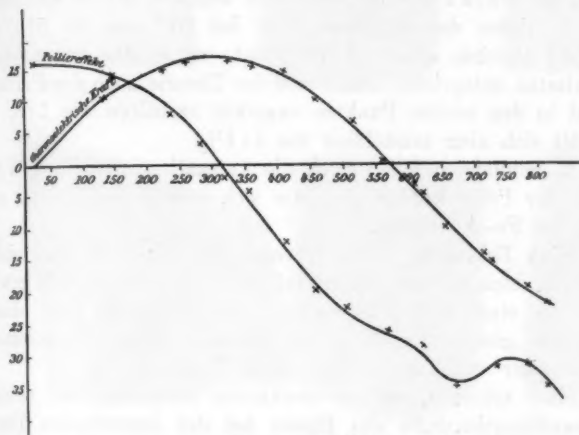


Fig. 4. Fe-Ag.

z. B. Tait¹⁾ den neutralen Punkt mit 260° und 265° C., Hankel²⁾ 270°, W. Thomson³⁾ 280°, Becquerel⁴⁾ 300° und ähnliche Schwankungen zeigt der Inversionspunkt von Fe-Ag.

2. Der rechte Teil der Thermokurven, sowohl der von Fe-Cu als auch der von Fe-Ag fällt steiler ab als der linke.

3. Interessant ist bei den Thermokurven, daß (was meines Wissens bisher noch nicht beobachtet wurde) bei ungefähr 700° C. (bei Ag-Fe schon bei 670°) abermals eine Inflexion aufzutreten scheint. Darin stimmen nämlich sämtliche Beobachtungsreihen überein, daß in diesem Bereiche $[dE/dT]$ sichtlich kleinere Werte annimmt.

4. Die Kurven, die den Verlauf des Peltiereffektes wiedergeben, haben in ihrem ersten Teile parabolische Gestalt, wie

1) P. G. Tait, Pogg. Ann. 152. p. 427. 1874.

2) W. Hankel, Pogg. Ann. 62. p. 491. 1844.

3) W. Thomson, Phil. Trans. 3. p. 698. 1856.

4) H. Becquerel, Ann. de chim. et phys. 31. p. 371. 1826.

dies bis 100° C. schon von Battelli für Fe-Cu gefunden wurde.

5. Mit der Theorie ist eine befriedigende Übereinstimmung insofern zu verzeichnen, als der Peltiereffekt dort gleich Null wird, wo $dE/dT = 0$ ist und dann negative Werte annimmt.

6. Unter der Annahme, daß bei 20° und bei 570° C. dE/dT gleichen absoluten Wert hat, wie es den gewonnenen Resultaten entspricht, müßte sich der Theorie nach der Peltiereffekt in den beiden Punkten ungefähr verhalten wie 1:3, er verhält sich aber tatsächlich wie $1:1\frac{1}{2}$.

7. Schließlich fallen noch die Anomalien im weiteren Verlaufe der Peltierkurven auf, die sich sowohl bei Fe-Cu als auch bei Fe-Ag finden.

Eine Erklärung dieser Unregelmäßigkeiten ist mir nicht möglich, doch möchte ich darauf hinweisen, daß es sich gewiß nicht um einen bloßen Beobachtungsfehler handeln kann, denn ganz das gleiche Ergebnis lieferten alle sieben vollkommen voneinander unabhängig angestellten Versuchsreihen.

Eher scheinen mir die erwähnten Anomalien mit einem Umwandlungsbereiche des Eisens bei der betreffenden Temperatur (ca. 750° C.) in Verbindung zu stehen, worauf ja auch der plötzliche Sprung der Fe-Konst.-Kurve (Tab. 1) hindeutet.

Und tatsächlich wurde ja ein solcher Umwandlungspunkt des Eisens schon oft, so erst in jüngster Zeit wieder von Guillaume¹⁾ bei 755° beobachtet.

1) Ch. Ed. Guillaume, Arch. des sc. phys. et nat. 4. p. 23. 1904.

(Eingegangen 26. Juli 1904.)

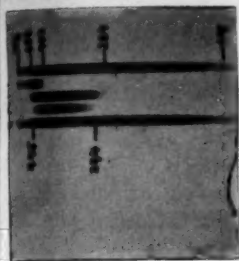


Fig. 1.

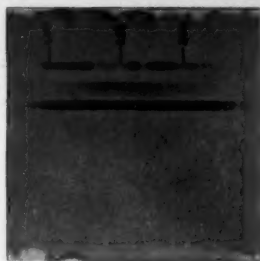


Fig. 4.



Fig. 2.

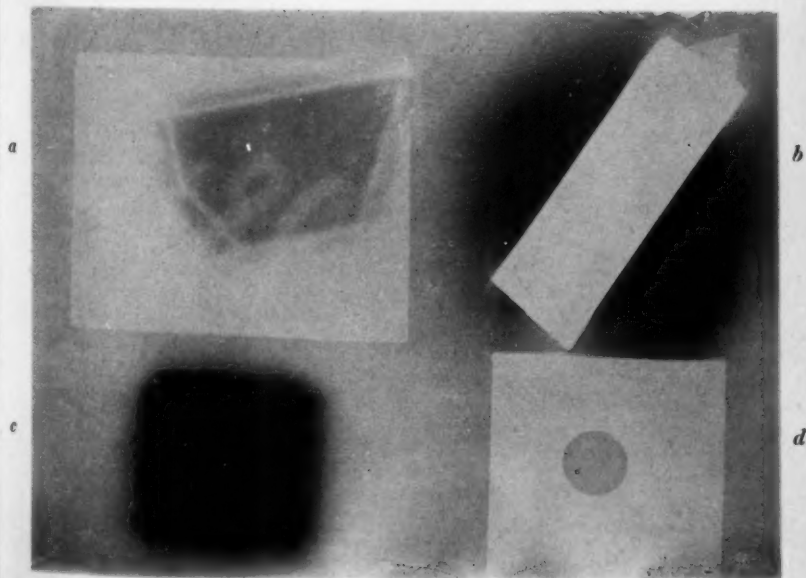


Fig. 3.

A. Winkelmann und R. Straubel.

